

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie

**Příprava vybraných nanokrystalických oxidů
lanthanidů a jejich akutní akvatická toxicita pro
sladkovodní zelené řasy**

*Preparation of selected nanocrystalline lanthanides
oxides and their acute aquatic toxicity for freshwater green
algae*

Autor:

Bc. Ľubomíra Kuzníková

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.

Ostrava 2016

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Ľubomíra Kuzníková

Studijní program:

N3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942T001 Nanotechnologie

Téma:

Příprava vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů a jejich akutní akvatická toxicita pro sladkovodní zelené řasy
Preparation of selected nanocrystalline lanthanides oxides and their acute aquatic toxicity for freshwater green algae

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je příprava a charakterizace vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů. Dále pak hodnocení akutní akvatické toxicity připravených nanomateriálů pro sladkovodní zelené řasy.

Práce bude tvořit:

Literární rešerše zabývající se problematikou přípravy nanokrystalických oxidů lanthanidů a jejich toxicitou.

Příprava vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů, jejich charakterizace vybranými analytickými metodami a hodnocení akutní akvatické toxicity s použitím zelených sladkovodních řas *Desmodesmus subspicatus* a *Raphidocelis subcapitata*.

Diskuze dosažených výsledků s ohledem na potenciální aplikace.

Seznam doporučené odborné literatury:

V. Kočí, M. Mocová. Ekotoxikologie pro chemiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009, ISBN 978-80-7080-699-9.

S.C. Sahu, D.A. Casciano. Nanotoxicity-From In Vivo and In Vitro models to Health Risks, John Wiley & Sons Ltd. UK, ISBN 978-0-470-74137-5(H/B)

- P. Wexler, B. D. Anderson: Encyclopedia of toxicology. 2nd ed. Oxford: Elsevier/Academic Press, c2005, lviii, ISBN 0-12-745355-54.

- E. Hodgson: A textbook of modern toxicology. John Wiley & Sons, Inc., 2004, ISBN 9780471646778.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Kateřina Dědková**

Datum zadání: 20. 10. 2015


Datum odevzdání: 16. 05. 2016



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

VYSOKÁ ŠKOLA BAŇSKÁ
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

705 33 Ostrava-Poruba
117 listopadu 75/172



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vykonala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 16. 5. 2016

.....

Bc. Kuzníková Ľubomíra

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 16. 5. 2016

.....

jméno a příjmení studenta

Ladislava Hosáka 1002/15, Ostrava 700 30

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce Mgr. Kateřině Dědkové, Ph.D. za analýzu vzorků na skenovacím elektronovém mikroskopu a transmisním elektronovém mikroskopu, za pomoc při testech akutní akvatické toxicity, ale i za všestranné vedení, odborný přístup, cenné rady a hlavně za ochotu a trpělivost, kterou se mnou měla. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Lubomírovi Pavelkovi za jeho vedení a pomoc při syntézách nanokrystalických oxidů lanthanidů, Ing. Janě Kupkové, Ph.D. za analýzu vzorků na práškovém difraktometru, Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za analýzu distribuce velikosti částic, Ing. Rostislavovi Váňovi z firmy TESCAN za analýzu vzorků na skenovacím elektronovém mikroskopu a Ing. Ivo Vávrovi, CSc. z Elektrotechnického ústavu Slovenské akademie věd za analýzu vzorků na transmisním elektronovém mikroskopu. Taktéž děkuji své rodině a nejbližším přátelům za jejich podporu.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – Program Udržitelnosti,, na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství v projektu financovaném Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky.

Abstrakt

Diplomová práce pojednává o přípravě nanokrystalických oxidů lanthanidů (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) pomocí tepelného rozkladu komplexu, tvořeného z výchozí soli lanthanidu a glycinu. Rozklad komplexů byl pozorován při teplotě $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$. Vzniklý ultra jemný prášek nanokrystalických oxidů lanthanidů byl charakterizován práškovou rentgenovou difrakční analýzou, která prokázala, že vybranou metodou se podařilo připravit nanokrystalický oxid gadolinitý o velikosti krystalitů 10 nm, nanokrystalický oxid samaritý o velikosti krystalitů 11 nm a nanokrystalický oxid erbitý o velikosti krystalitů 10 nm. Morfologie nanokrystalických oxidů lanthanidů byla zkoumána skenovací a transmisní elektronovou mikroskopií. Elektronová difrakce, pozorovaná v transmisním elektronovém mikroskopu, korespondovala s výsledky získanými práškovou difrakční analýzou. Elementární složení produktů bylo potvrzeno pomocí EDS analýzy. Dále byla určena velikost částic (v tomto případě aglomerovaných nanokrystalů) pomocí analyzátoru distribuce velikosti částic. Nakonec byla hodnocena akutní akvatická toxicita připravených nanokrystalů, kdy jako detekční organismus byly použity zelené sladkovodní řasy *Desmodesmus subspicatus* a *Raphidocelis subcapitata*.

Klíčová slova: akutní akvatická toxicita, *Desmodesmus subspicatus*, *Raphidocelis subcapitata*, tepelný rozklad komplexu, nanokrystal, oxid gadolinitý, oxid samaritý, oxid erbitý.

Vzor citace:

KUZNÍKOVÁ, Ľubomíra. *Příprava vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů a jejich akutní akvatická toxicita pro sladkovodní zelené řasy*. Ostrava, 2016. 85 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.

Abstract

The diploma thesis describes the preparation of lanthanides oxides nanocrystallites (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) via thermal decomposition of a complex formed by the default lanthanide salt and glycine. Decomposition of the complex was observed at temperatures about $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$. Ultra-fine powder of the lanthanides oxide nanocrystallites was obtained via this method. The resulting nanocrystallites were characterized by X-ray powder diffraction analysis, which revealed the size of the gadolinium oxide nanocrystallites 10 nm, the samarium oxide nanocrystallites 11 nm and the erbium oxide nanocrystallites 10 nm. Morphology of the samarium oxide nanocrystallites was examined by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Electron diffraction observed in transmission electron microscopy corresponds to the results obtained from X-ray powder analysis. The elemental composition of the products was confirmed by EDS analysis. Further, the particle size was determined (in this case the agglomerated nanocrystals) by particle size distribution analyzer. At least, acute aquatic toxicity of prepared nanocrystallites of lanthanides oxides was tested, when freshwater green algae *Desmodesmus subspicatus* and *Raphidocelis subcapitata* were used as a detection organism.

Keywords: acute aquatic toxicity, *Desmodesmus subspicatus*, *Raphidocelis subcapitata*, thermal decomposition of a complex, nanocrystals, gadolinium oxide, samarium oxide, erbium oxide.

Reference format:

KUZNÍKOVÁ, Lubomíra. *Preparation of selected nanocrystalline lanthanides oxides and their acute aquatic toxicity for freshwater green algae*. Ostrava, 2016. 85 p. Diploma thesis. VŠB - Technical University of Ostrava. Supervisor Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.

Seznam použitých značek a symbolů

| | |
|----------------|--|
| ALP | Alkalické fosfáty. |
| An | Obecné označení aktinidů. |
| ATP | Adenosintrifosfát. |
| BF | Světlé pole („ <i>bright field</i> “). |
| CTAB | Cetyltrimethylamoniumbromid. |
| d_{43} | Mean je nejčastěji se vyskytující hodnota velikosti v distribučním rozdělení částic. |
| d_{50} | Median je střední člen řady statistických údajů sestavených podle velikosti. |
| d_m | Mode je maximální hodnota velikosti částic v Gaussově rozdělení. |
| DF | Tmavé pole („ <i>dark field</i> “). |
| DNA | Deoxyribonukleová kyselina. |
| DOM | Rozpuštěné organické hmoty. |
| DTA | Diferenční termická analýza. |
| EC_X | Efektivní koncentrace pro X -procentní účinek. |
| EDS | Energiově disperzní spektroskopie. |
| ED_X | Efektivní dávka pro X -procentní účinek. |
| HPB | Permeační bariéra vodíku („ <i>hydrogen permeation barriers</i> “). |
| HUCPV | Označení kmenových buněk z lidského pupečníku. |
| IC_X | Koncentrace způsobující X -procentní inhibici. |
| I_i | Inhibice růstu pro jednotlivé testované koncentrace. |
| IIC | Počáteční inhibiční koncentrace. |
| L_c | Velikost krystalitů reflexe c . |
| LC_X | Letální koncentrace pro X % jedinců. |
| LD_X | Letální dávka pro X % jedinců. |
| Ln | Obecné označení lanthanidů. |
| LOAEL | Nejnižší dávka, u které byl pozorován škodlivý účinek. |
| MDA | Malondialdehyd. |
| MG63 | Označení lidské buněčné linie osteosarkomu. |
| N | Koncentrace inokulační kultury v 1 ml. |
| Nano Ln_2O_3 | Nanokrystalický oxid lanthanidu, kde Ln je buď Gd, Sm nebo Er. |
| NO | Oxid dusnatý. |
| NOAEL | Nejvyšší dávka, u které nebyl pozorován škodlivý účinek. |

| | |
|-----------------|--|
| NP-5 | Poly(oxyethylen) ₅ nonyl fenol ether. |
| NP-9 | Poly(oxyethylen) ₉ nonyl fenol ether. |
| q | Frekvenční zastoupení částic v materiálu vyjádřeno v procentech. |
| RAW 264,7 | Označení myší buněčné linie makrofágů. |
| ROS | Reaktivní formy kyslíku. |
| RPF | Redukční pronikající faktor („ <i>permeation reduction factor</i> “). |
| RTG | Rentgenová difrakční analýza. |
| RuBP | RUBISCO je enzym karboxyláza/oxygenáza. |
| „ <i>span</i> “ | Míra šířky distribuce je veličina homogenní distribuce modálního charakteru vyjadřující přesnost měření. |
| SEM | Skenovací elektronová mikroskopie. |
| SNF | Systémová nefrogenní fibróza. |
| SOD | Super oxidační dis-mutáza. |
| TEM | Transmisní elektronová mikroskopie. |
| TMAN | Tetramethylamonný hydroxid. |
| TMHD | Tetramethylheptadionát. |
| USA | Zkratka Spojených států amerických. |
| V_0 | Objem inokula. |
| $V_{Podsítmy}$ | Procentuální obsazení částic v objemu materiálu. |
| X | Obecné označení halogenidů. |
| μ | Růstová rychlost řasové kultury pro jednotlivé testované koncentrace. |

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Úvod..... | 13 |
| 2. Teoretická část | 14 |
| 2.1. 4f – prvky: Lanthanidy | 14 |
| 2.1.1. Výskyt a výroba lanthanidů..... | 14 |
| 2.1.2. Vlastnosti a použití lanthanidů | 15 |
| 2.1.3. Sloučeniny lanthanidů | 16 |
| 2.2. Syntéza nanokrystalických oxidů lanthanidů | 17 |
| 2.2.1. Příprava nanokrystalického oxidu gadolinitého | 18 |
| 2.2.2. Příprava nanokrystalického oxidu samaritého..... | 21 |
| 2.2.3. Příprava nanokrystalického oxidu erbitého | 23 |
| 2.3. Toxicita oxidů lanthanidů | 26 |
| 2.3.1. Toxický účinek iontů a sloučenin obsahujících gadolinium | 28 |
| 2.3.2. Toxický účinek sloučenin obsahujících samarium..... | 31 |
| 2.3.3. Toxický účinek iontů a sloučenin obsahujících erbium | 33 |
| 2.3.4. Toxicita dalších lanthanidů..... | 34 |
| 3. Praktická část | 41 |
| 3.1. Příprava testovaných materiálů..... | 41 |
| 3.1.1. Přístrojové vybavení a pomůcky | 41 |
| 3.1.2. Syntéza nanokrystalických oxidů lanthanidů | 41 |
| 3.2. Charakterizace testovaných materiálů | 41 |
| 3.2.1. Přístrojové vybavení..... | 41 |
| 3.2.2. Charakterizace nanokrystalických oxidů lanthanidů..... | 42 |
| 3.3. Akutní akvatická toxicita testovaných materiálů..... | 43 |
| 3.3.1. Detekční organismy..... | 43 |
| 3.3.2. Přístrojové vybavení a pomůcky | 44 |
| 3.3.3. Princip počítání řas v Bürkerově počítací komůrce | 45 |
| 3.3.4. Příprava zásobního živného roztoku | 45 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.3.5. | Předkultivace řasové kultury | 47 |
| 3.3.6. | Volba koncentrační řady a příprava testovaných vzorků | 47 |
| 3.3.7. | Měření a podmínky inkubace | 48 |
| 3.3.8. | Vyhodnocení testu a určení hodnoty EC_{50} | 48 |
| 3.3.9. | Kritéria validity testu toxicity | 49 |
| 4. | Výsledky a diskuze | 50 |
| 4.1. | Charakterizace testovaných materiálů | 50 |
| 4.1.1. | Rentgenová difrakční analýza | 51 |
| 4.1.2. | Skenovací elektronová mikroskopie a EDS analýza | 53 |
| 4.1.3. | Transmisní elektronová mikroskopie | 55 |
| 4.1.4. | Analýza distribuce velikosti částic | 58 |
| 4.2. | Akutní akvatická toxicita nanokrystalických oxidů lanthanidů | 59 |
| 5. | Závěr | 65 |
| | Reference | 67 |

1. Úvod

Nanotechnologie nejsou novou vědní disciplínou, ale jedná se o interdisciplinární a pružný obor, který zahrnuje oblasti a vědní obory, jako jsou fyzika a chemie pevných látek, inženýrství, molekulární biologie, kvantová mechanika, elektronika a další. Nanotechnologie je vědní obor, zabývající se vývojem materiálů, zařízení a funkčních systémů s unikátními vlastnostmi, které vyplývají z kvantové podstaty a schopnosti samo-organizace hmoty v nanometrických rozměrech. Nanomateriály obecně definujeme jako materiály s rozměry pohybujícími se v rozmezí 1 – 100 nm alespoň v jednom směru [1, 2]. Ve srovnání s materiály tradiční velikosti mají nanomateriály rozdílné chemické, fyzikální a elektrické vlastnosti, díky nimž mohou být použity k vytvoření zcela nových produktů, které lze zakomponovat do řady aplikací, jež mohou být využity při různých průmyslových procesech [1, 3].

Nanokrystalické oxidy lanthanidů si získaly velkou pozornost vzhledem k jejich různorodému využití pro potenciální aplikace, jako např. v jaderném průmyslu, elektronice, laserech a optických materiálech [4]. Právě z tohoto důvodu je velmi důležité najít vhodný způsob jejich přípravy, který by byl ekonomicky nenáročný a jednoduše proveditelný [5].

V důsledku jejich narůstajícího možného aplikačního využití v průmyslových, lékařských a zemědělských aplikacích, se tyto materiály mohou dostávat do životního prostředí a nepříznivě na něj působit. Do dnešního dne bylo získáno relativně málo informací o jejich bio-akumulaci a o jejich působení na zvířata, rostliny, lidské zdraví a celkově na životní prostředí. Literatura zabývající se těmito účinky je většinou omezena pouze na cer a lanthan, zatímco podstatné informace o účincích ostatních lanthanidů chybí [6].

Proto je cílem této diplomové práce příprava a charakterizace vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů a dále pak hodnocení akutní akvatické toxicity připravených nanomateriálů pro sladkovodní zelené řasy.

2. Teoretická část

2.1. 4f – prvky: Lanthanidy

Vnitřně přechodné kovy, u nichž dochází k zaplňování orbitalů $(n-2)f$, kde n odpovídá poslední obsazené vrstvě (hlavní kvantové číslo), neboli f – prvky se dle zaplňování orbitalů dělí na $4f$ a $5f$ prvky. $4f$ – prvky se podobají lanthanu a nazývají se lanthanidy (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) označující se společným symbolem Ln a $5f$ – prvky se podobají aktiniu a nazývají se aktinidy (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) označující se společným symbolem An. Vnitřní orbitály f – prvků se zaplňují tak, aniž by se podstatně měnilo uspořádání předposlední a poslední sféry, čímž tyto prvky vykazují značnou chemickou podobnost, i když se vzájemně liší svými protonovými čísly [7].

Jako lanthanidy označujeme skupinu 14 prvků s protonovými čísly 58 až 71 následující v periodickém systému po lanthanu (konfigurace $[Xe]5d^1 6s^2$) [7-11]. Uvedená skupina prvků lanthanidů se také historicky nazývá jako skupina prvků vzácných zemin [9]. Lanthanidy se podle způsobu zaplňování $4f$ orbitalů dělí na dvě podskupiny a to na podskupinu ceru a terbia. Do podskupiny ceru se řadí prvních sedm prvků (Ce – Gd) a jejich $4f$ orbitály se zaplňují v souladu s Hundovým pravidlem po jednom elektronu, kdežto u podskupiny terbia (Tb – Lu) nastává zaplňování $4f$ orbitalů dalšími elektrony [10]. Lanthanidy jsou si po chemické stránce velmi podobné a pokud se od sebe vzájemně odlišují, je to způsobeno lanthanidovou kontrakcí, kdy odstíňující efekt $4f$ elektronů je nedostatečný a následně dochází k vzrůstu efektivního náboje jádra. Proto kovové poloměry kationtů s rostoucím protonovým číslem klesají směrem od ceru k luteciu [8], důsledkem čehož je pokles bazicity, vzestup komplexotvornosti a snížení koordinačního čísla v komplexech [10]. Chemická podobnost lanthanidů je také připisována jejich společnému oxidačnímu stavu III a téměř konstantním hodnotám elektronegativit, jejichž hodnoty jsou nízké a shodují se zhruba s hodnotami elektronegativit kovů alkalických zemin. Kromě hlavního oxidačního stavu III se u lanthanidů vyskytují i další oxidační stavy a to oxidační stav II (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) a oxidační stav IV (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) [8].

2.1.1. Výskyt a výroba lanthanidů

Výskyt všech lanthanidů, kromě nestabilního promethia, je v přírodě relativně vysoký [9], přičemž prvky podskupiny ceru jsou v přírodě rozšířenější, než prvky podskupiny terbia [7]. Lanthanidy se nacházejí v celé řadě minerálů, avšak průmyslově jsou významné

pouze dva minerály a to monazit a bastnezit [7, 9, 10], kde monazit ($M^{III}PO_4$) je směsný fosforečnan lanthanu, thoria a lanthanidů a bastnezit ($M^{III}CO_3F$) je fluorid-uhličitan lanthanu a lanthanidů [7, 10].

Zpracování rud se provádí hydrometalurgickými postupy a při izolaci samotných prvků se využívá frakční krystalizace (metoda spočívá v převedení fosforečnanů nebo uhličitanů na rozpustné sírany a jejich následné dělení) nebo metod založených na využití iontoměničů (iontoměnič je látka schopná vyměňovat své ionty za ionty obsažené v roztoku) a extrakčních metod [7, 9, 10].

Elementární lanthanidy se převážně získávají elektrolyzou chloridových tavenin $LnCl_3$ nebo jejich redukcí kovovým sodíkem, dle níže uvedené reakce [7, 8]

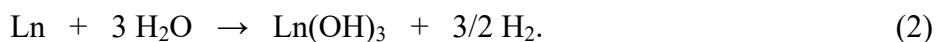


Dále lze lanthanidy připravovat metalotermicky. Lanthanidy s nižším protonovým číslem (do europia) se vyrábějí redukcí chloridů a lanthanidy s vyšším protonovým číslem se vyrábějí redukcí fluoridů. Pro praktické použití, jako například v metalurgii, se lanthanidy vyrábějí ve formě vzájemné slitiny, čímž odpadá pracná a nákladná separace lanthanidů [7].

2.1.2. Vlastnosti a použití lanthanidů

Kovové lanthanidy jsou středně těžké stříbrolesklé, kujné a tažné kovy s malou pevností v tahu, kde jejich pevnost roste s protonovým číslem. Lanthanidy s nižším protonovým číslem se vyznačují nižšími teplotami tání (v rozmezí od 804 °C do 1052 °C) a naopak lanthanidy s vyšším protonovým číslem jsou obtížněji tavitelné (v rozmezí od 1312 °C do 1650 °C) [7, 10]. Lanthanidy jsou silně elektropozitivní a reaktivní kovy, přičemž jejich reaktivita (výjimku tvoří ytterbium) závisí na jejich kovovém poloměru (největší kovový poloměr má europium a je proto také nejreaktivnější) [10]. Lanthanidy se vyznačují velmi nízkými hodnotami standardního potenciálu E° (v rozmezí od -2,25 do -2,52 V), malou elektronegativitou (1,2 až 1,3) a jejich nejobvyklejší krystalografickou strukturou je nejtěsnější hexagonální uspořádání [7, 10].

Lanthanidy vykazují velkou afinitu k nekovům [7]. Při reakci s vodní parou ztrácejí lesk a uvolňují vodík, což je znázorněno níže v chemické rovnici [7, 8]



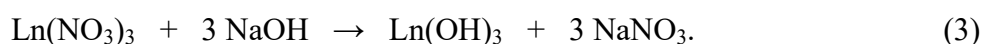
Při jejich zahřátí na vzduchu nebo kyslíku při teplotě 200 °C až 400 °C oxidují na Ln_2O_3 (výjimku tvoří: Ce oxiduje na CeO_2 , Pr oxiduje na Pr_6O_{11} a Tb oxiduje na Tb_4O_7). Za tepla s halovými prvky vytvářejí halogenidy LnX_3 a s vodíkem hydridy LnH_3 a LnH_2 [7, 8, 10].

Za laboratorní teploty lanthanidy se zředěnými kyselinami reagují za vzniku vodných roztoků $\text{Ln}^{3+}([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+})$ a s roztoky hydroxidů nereagují [10].

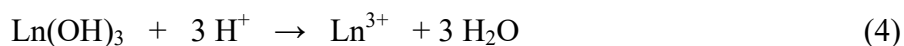
V současnosti se lanthanidy využívají v technické praxi [10]. V metalurgii se využívají jako legující přísady do slitin. V metalurgii železa se používají ke snižování obsahu síry, dusíku a kyslíku v roztaveném kovu, protože lanthanidy s kyslíkem tvoří velmi stabilní oxidy Ln_2O_3 , se sírou tvoří Ln_2S_3 a s dusíkem vytváří nitridy [7, 10]. Dále se používají jako katalyzátory chemických reakcí, v radiotechnice, elektrotechnice a v jaderné energetice [10]. Například oxidy některých lanthanidů, jako je ytterbium, europium a terbium, se používají jako fosforeskující látky v televizních obrazovkách nebo například komplexy gadolinia se využívají jako kontrastní látky při magnetické rezonanci [9, 11].

2.1.3. Sloučeniny lanthanidů

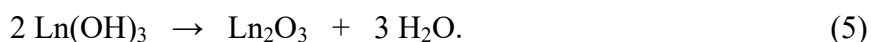
Hydroxidy se připravují sražením z roztoků solí Ln^{3+} za použití alkalických hydroxidů nebo amoniaku, jako např.:



Hydroxidy lanthanidů se v kyselinách rozpouštějí za vzniku dané soli

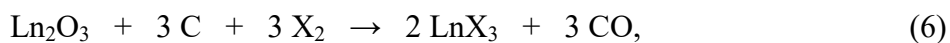


a žíháním se transformují na oxidy

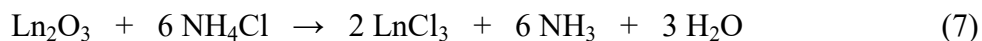


Všechny hydroxidy lanthanidů vykazují silně zásaditý charakter, kdy s rostoucím protonovým číslem jejich zásaditost a rozpustnost ve vodě klesá [7-9].

Bezvodé halogenidy jsou krystalické látky s iontovou strukturou a s vysokými teplotami tání. Lze je připravit různými metodami, jako je například přímé slučování za vysoké teploty, redukční halogenace ($t, X \neq \text{F}, \text{I}$)



zahřívání směsi oxidů s chloridem amonným

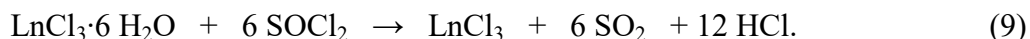


nebo chlorace směsí chloru a dichlordisulfanu za zvýšené teploty [7, 8].

Hydratované halogenidy je možno připravit (s výjimkou málo rozpustných fluoridů) rozpouštěním kovů, oxidů, uhličitánů a hydroxidů ve vodných roztocích halogenvodíkových a jiných kyselin, jako například [7, 8]



Hydratované chloridy a bromidy nelze převést na bezvodé za pomoci tepelné dehydratace v důsledku jejich hydrolyzy, a proto se převádějí za pomoci chemické dehydratace za zvýšené teploty a jako dehydratační činidlo slouží chlorid thionylu [8]



Oxidy lanthanidů Ln_2O_3 mají vysoké teploty tání a je možné je připravit oxidací Ln (výjimku tvoří Ce, Pr, Tb) nebo termickým rozkladem solí a hydroxidů. Oxidy Ln_2O_3 se mohou rozpouštět v kyselinách a ve vzniklých roztocích jsou poté přítomny ionty Ln^{3+} . Oxidy CeO_2 , Pr_6O_{11} a Tb_4O_7 lze převést redukcí vodíkem na příslušné oxidy Ln_2O_3 [7].

Hydridy lanthanidů LnH_2 jsou černé tuhé látky, vyznačují se kovovou elektrickou vodivostí. Jejich elektrická vodivost je zapříčiněná delokalizovaným elektronem, jenž kompenzuje náboj aniontů H^- a nachází se ve vodivostním pásu. Hydridy LnH_2 se připravují reakcí lanthanidu s vodíkem při teplotě přibližně 300 °C. Při vysokých tlacích vznikají hydridy LnH_3 a vykazují malou elektrickou vodivost [7].

Karbidy lanthanidů $\text{Ln}^{\text{III}}\text{C}_2$ lze připravit obloukovým tavením prvků v inertní atmosféře. Tímto způsobem vzniklé karbidy jsou kovovými vodiči a hydrolyzují za vzniku C_2H_2 , C_2H_4 a vodíku. Naproti tomu karbidy $\text{Eu}^{\text{II}}\text{C}_2$ a $\text{Yb}^{\text{II}}\text{C}_2$ nemají kovový charakter. Dále jsou lanthanidy schopné tvořit také karbidy Ln_3C , které jsou bohaté na kov [7].

2.2. Syntéza nanokrystalických oxidů lanthanidů

Pro přípravu nanokrystalických oxidů lanthanidů a nanočástic bylo již vyvinuto mnoho metod, jako je například homogenní precipitace [12, 13], termický rozklad [14, 15], spalovací metoda [16], mikroemulzní metody [17, 18], hydrotermální nebo glykothermální krystalizace [19-21], sprejová pyrolýza [22], mechanochemické metody zpracování [23], solvothermální oxidace [24], sol-gel techniky [25], sonochemické metody [26, 27] a další [28-30]. Nejčastěji jsou však nanokrystalické oxidy lanthanidů připravovány za pomoci metody kalcinace vhodného prekursoru [30].

Obecně při přípravě nanokrystalů je velmi důležitá volba samotné metody přípravy, prekursorů a reakčních podmínek, protože všechny tyto atributy ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti připravených nanokrystalů, což má následně vliv na jejich potenciální aplikační využití [30].

2.2.1. Příprava nanokrystalického oxidu gadolinitého

Ze všech oxidů lanthanidů je nejvíce zkoumán oxid gadolinitý (Gd_2O_3). Přitahuje pozornost vědců především v důsledku jeho fyzikálně chemických vlastností, jako jsou například krystalografická stabilita až do teploty $2325\text{ }^\circ\text{C}$, vysoká mechanická pevnost, vynikající tepelná vodivost a široký zakázaný pás [31]. V současnosti se začíná využívat nanokrystalického oxidu gadolinitého jako možné nové kontrastní látky u pacientů při magnetické rezonanci a z tohoto důvodu je důležité najít vhodnou metodu přípravy, která by byla ekonomicky nenáročná a jednoduše proveditelná bez nežádoucích vedlejších produktů, toxických rozpouštědel apod. [32].

Povrchově asistovaná metoda:

Jednoduchou fyzikálně-chemickou cestou byly připraveny nanokrystalické částice oxidu gadolinitého v rámci výzkumu Paula a kol. [32], v níž byly nanokrystaly syntetizovány povrchově asistovanou metodou.

Nejprve byl na začátku reakce přidán roztok oxidu gadolinitého o koncentraci $100\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ do 50 ml dvakrát destilované vody. Následně za stálého míchání bylo přidáno vhodné množství HNO_3 do roztoku oxidu gadolinitého až do získání čirého roztoku $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Poté byl roztok zředěn destilovanou vodou na 100 ml v odměrné Erlenmeyerově baňce a při teplotě $65\text{ }^\circ\text{C}$ bylo k roztoku přidáno 3,3 g N-Cetyl-N,N,N-trimethylamonium bromidu (CTAB, kationtová povrchově aktivní látka), což mělo za následek žluté zbarvení prekurzoru. Nažloutlý roztok byl dále ponechán, aby vychladl na pokojovou teplotu a pak do něj bylo najednou přidáno 10 ml vodného roztoku NaOH o koncentraci $6\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Po 30 minutovém míchání roztoku a jeho následného odstředění, byla oddělena bílá sraženina $\text{Gd}(\text{OH})_3$ od hnědého zbytku, a aby bylo docíleno lepší kvality sraženiny, produkt byl podroben opakovanému promývání horkou destilovanou vodou a následně byl centrifugován. Sraženina byla poté sušena a kalcinována při teplotě přibližně $800\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny, dokud nevznikl téměř bílý prášek oxidu gadolinitého [32].

Nanokrystaly oxidu gadolinitého připravené takto popsanou metodou byly téměř sférického tvaru s vysokým stupněm krystalinity (s průměrnou velikostí krystalitů $3,2\text{ nm}$), s průměrnou velikostí mikro pnutí - $1,8\cdot 10^{-3}$ a s průměrnou velikostí nanokrystalických částic 9 nm [32].

Precipitační metoda:

V rámci studie Ahréna a kol. [33] byly připravovány nanokrystalické částice oxidu gadolinitého na základě dříve používané metody pro přípravu nanočástic oxidu zinečnatého. Syntéza byla prováděná za laboratorní teploty a za stálého míchání bylo po kapkách přidáváno 10 ml $0,55 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku hydroxidu tetramethylamonného (TMAH) v ethanolu k 30 ml $0,067 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ acetátu gadolinia(III) v dimethylsulfoxidu. Precipitace byla zaznamenána během přidávání kapek TMAH. Po přidání všech 10 ml TMAH, byl roztok za laboratorní teploty dále míchán 1 hodinu. Následně byl k roztoku přidán ethylacetát, kterým byla směs nejméně třikrát promývána za použití centrifugy, než byla zředěna v deionizované vodě. Pro zvýšení rozpustnosti ve vodě, bylo přidáno k celé dávce 0,28 g octanu amonného. Výtěžek syntézy závisel na promývání a po třech promývacích cyklech v odstředivce bylo dosaženo 60 – 65 % výtěžnosti.

Touto metodou byly připraveny nanokrystaly oxidu gadolinitého s velikostí částic přibližně 4 až 5 nm. Velikost hydrodynamického poloměru takto připravených částic byla řádově 5 až 10 nm [33].

Mechanochemická syntéza:

Mechanochemickou syntézou byl připraven nanokrystalický oxid gadolinitý. Pro syntézu byl použit bezvodý prášek GdCl_3 a pelety NaCl, jež byly před použitím sušeny ve vakuu za teploty 200°C . Následně byly výchozí látky v daných stechiometrických poměrech uzavřeny pod argonovou atmosférou do kalené ocelové lahvičky s ocelovými kuličkami o průměru 6,4 cm. Mletí probíhalo po dobu 24 hodin za použití poměru kuliček k hmotnosti prášku 10:1. Z důvodu případného odhalení spalování, byla v průběhu mletí měřena teplota lahvičky pomocí termočlánku připojeného k vnějšímu povrchu lahvičky. Vedlejší produkt NaCl byl odstraněn promýváním produktu deionizovanou vodou za použití ultrazvukové lázně a odstředivky. Promytý prášek byl sušen při teplotě 60°C a následně kalcinován při různých teplotách po dobu 1 hodiny [4].

Bylo zjištěno, že bez přídavku ředidla, měla kalcinace prášku mechanochemické syntézy $\text{Gd}(\text{OH})_3$ za následek vytvoření porézních částic oxidu gadolinitého s velikostí od 0,1 do 1 μm . Avšak mletí s dostatečným množstvím ředidla vedlo k vytvoření nanokrystalických částic oxidu gadolinitého s velikostí částic menší než 50 nm. Tedy mechanochemickou syntézou vytvořené prekurzory hydroxidů byly dobře izolované v matici NaCl, což mělo za následek zabránění aglomerace nanokrystalických částic

při jejich tepelném rozkladu. Závěrem autoři konstatují, že takto vyvinutý způsob syntézy je vhodný pro velkovýrobu velmi jemných prášku oxidů vzácných zemin [4].

Spalovací metoda a metoda reakce v pevném stavu:

V rámci výzkumu Tamrakara a kol. [31] byly syntetizovány luminofory oxidu gadolinitého spalovací metodou a metodou reakce v pevném stavu. Při reakci v pevném stavu byl použit jako výchozí materiál $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, který byl drcen v achátové třecí misce do jemného prášku. Vzorek byl poté umístěn do kelímku z oxidu hlinitého a zahříván po dobu 1 hodiny při teplotě 1100 °C. Následně byl vzorek zahříván po dobu 4 hodin v muflové peci při teplotě 1400 °C a v téže peci byl ponechán k vychladnutí na teplotu místnosti.

Při spalovací syntéze byl použit vodný roztok $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a močovina, kde k přípravě roztoku prekursoru bylo smícháno konstantní procento močoviny a $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ v poměru 2:1. Vzniklý roztok byl míchán po dobu 1 hodiny a pak transformován do transparentního gelu. Roztok byl zahuštěn zahříváním, dokud nedošlo k odpaření nadbytku vody a nenastalo vznícení. Na počátku došlo k dehydrataci doprovázené uvolněním velkého množství plynných složek. V bodě samo-vznícení došlo ke spalování roztoku a uvolnění velkého množství teplota, protože roztok se odpařoval a v okamžiku vznícení došlo k hoření pevné látky, a tím k uvolnění vedlejších plynných produktů jako je oxid uhličitý a dusík. Jakmile byl produkt ochlazen na laboratorní teplotu, výsledné částice byly rozdrceny v třecí misce a následně žihány za různých teplot (600 °C, 700 °C, 800 °C a 900 °C) po dobu 2 hodin [31].

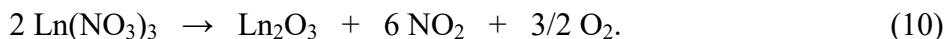
V závěru studie bylo provedeno srovnání strukturních, morfologických a nekonverzních vlastností nanokrystalů oxidu gadolinitého připravených reakcí v pevném stavu a spalovací syntézou. Pro vzorky připravené čistě jen spalovací syntézou a následně i žihány při teplotě 600 °C a 900 °C, byly určeny velikosti částic luminoforu oxidu gadolinitého 7 nm, 12 nm a 22 nm. Pro vzorky luminoforu oxidu gadolinitého připravené reakcí v pevném stavu velikost stanovených částic odpovídala hodnotám 42 až 44 nm. Je zřejmé, že vzorky připraveny reakcí v pevném stavu byly více homogenní a podléhaly méně agregaci. Také intenzitu emise u UV excitace měly vyšší, což jsou vlastnosti požadované v různých aplikacích, jako například v oblasti displejové techniky [31].

2.2.2. Příprava nanokrystalického oxidu samaritého

Dalším frekventovaně studovaným oxidem vzácných zemin je oxid samaritý (Sm_2O_3) a to v důsledku jeho fyzikálních vlastností (vysoký index lomu: 1,93, široký zakázaný pás: 4,33 eV), kterých se aplikačně využívá při tvorbě optických plynových snímačů [34]. Nanokrystaly oxidu samaritého jsou tepelně stabilní a využívají se v solárních článcích, sklech absorbujících infračervené záření, polovodičích, katalyzátorech a v plynových a biologických senzorech [21, 35].

Metoda termického rozkladu:

Nenáročnou metodou, tedy za pomoci termického rozkladu, byl připraven nanokrystalický prášek oxidu samaritého v rámci výzkumu Mohammadinasaba a kol. [35]. Nejprve byl připraven roztok skládající se z hexahydrátu dusičnanu samaritého (1 g) a polyethylenglykolu (5 g, působí jako dispergační činidlo), který byl zahříván na teplotu 150 °C a míchán po dobu 5 hodin. Výsledná sraženina byla odfiltrována a dvěma cykly promyta destilovanou vodou a ethanolem, čímž byl odstraněn polyethylenglykol a jiné případné nečistoty. Vzniklý prášek oxidu samaritého byl sušen při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin. Předpokládaný mechanismus syntézy je uveden níže:



Ve studii bylo závěrem konstatováno, že touto metodou připravené nanokrystaly oxidu samaritého s prostorově centrovanou strukturou jsou kulovitého tvaru s průměrnou velikostí krystalitů 50 nm [35].

Precipitační metoda:

Chemickou cestou byly syntetizovány nanokrystaly oxidu samaritého Renganathanem a jeho kolegy [34]. Na začátku byl hydrolyzován 0,1 mol·l⁻¹ roztok chloridu samaritého, k němuž poté bylo přidáno vhodné množství roztoku amoniaku, čímž došlo k precipitaci. Vzniklá sraženina oxidu samaritého byla následně promyta destilovanou vodou a odfiltrována. Poté byla připravená sraženina žíhána při teplotě 500 °C a 1200 °C po dobu 1 hodiny.

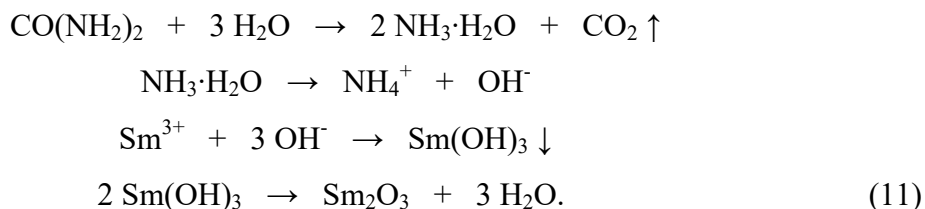
Takto popsanou metodou se podařilo připravit nanokrystaly oxidu samaritého krystalizující v kubické soustavě, kdy velikost zrna, neboli krystalinita vzorku se zvyšovala s teplotou žíhání. Takže pro nežíhané vzorky byla určena velikost krystalitů podle Scherrerovy rovnice 11 nm, pro žíhané vzorky na teplotu 500 °C 20 nm a pro žíhané vzorky na teplotu 1200 °C 28 nm. Kromě toho bylo zjištěno, že nežíhané vzorky nanokrystalů oxidu samaritého vykazovaly sférickou morfologii. Kdežto vzorky žíhané

již při teplotě 500 °C měly tyčinkovitý tvar, kterého bylo docíleno katalytickým účinkem Sm_2O_3 [34].

Metoda hydrolyzy:

Gao publikoval studii [36] popisující přípravu nanokrystalických částic oxidu samaritého za nízké teploty metodou hydrolyzy močovinou. Nejdříve byl připraven roztok dusičnanu samaritého ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) o koncentraci $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ rozpouštěním oxidu samaritého (Sm_2O_3) v kyselině dusičné (HNO_3) a jeho naředěním v deionizované vodě. Vzniklý roztok byl smíchán s roztokem močoviny o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a vzniklá směs byla poté míchána v izometrické troubě magnetickým míchadlem při teplotě 90 °C po dobu 90 minut. Následně byla směs rychle ochlazená ve studené lázni, bylo k ní přidáno 20 ml butanolu a byla odstředěna a promyta deionizovanou vodou, čímž byly odstraněny zbytky močoviny a dusičnanových iontů. Nakonec byla směs promyta ethanolem, kterým se odstranila přebytečná voda. Po vysušení vzniklé směsi při laboratorní teplotě za vzniku nanokrystalických částic, se hydroxidový prekurzor zpracoval za různých teplot ve vzdušné atmosféře.

Jako srážecí činidlo byla v práci použita močovina a průběh chemické reakce popisuje následující reakční schéma.



Nejprve se močovina uvedla do reakce s vodou, čímž se uvolnily OH^- ionty a následně Sm^{3+} ionty reagovaly s OH^- ionty za vzniku sraženiny $\text{Sm}(\text{OH})_3$, která byla tvořena amorfními částicemi. Sraženina byla podrobena působení různých teplot, což vedlo k vzniku nanokrystalů oxidu samaritého [36].

Závěrem bylo konstatováno, že takto popsanou metodou lze připravit nanokrystaly oxidu samaritého sférického tvaru s průměrnou velikostí částic 40 nm při teplotě 460 °C, kdy dekompozice prekurzoru hydroxidu samaritého nastala dle DTA analýzy při teplotě 457,8 °C. Dále bylo zjištěno, že s nárůstem kalcinační teploty se produkt stával více krystalický a zvyšovala se průměrná velikost částic [36].

Dvoukroková mikroemulzní metoda:

Jednoduchým dvoukrokovým mikroemulzním procesem byly získány nanokrystaly oxidu samaritého. V prvním kroku byl v baňce smíchán 1 g povrchově aktivní látky (různé uhlíkové řetězce alkanů) s 8 g oktanu a s 2 ml vodného roztoku dusičnanu samaritého o koncentraci $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Následně bylo za stálého míchání k připravené směsi přidáno odpovídající množství CTAB (kationtová povrchově aktivní látka cetyltrimethylamoniumbromid) a to dokud nedošlo ke vzniku transparentní mikroemulze. Teplota směsi byla udržována díky jejímu umístění v termostatické vodní lázni. K mikroemulzi byl poté za stálého míchání pomalu přidáván roztok hydroxidu sodného, což vedlo k vytvoření suspenze. Po 1 hodinovém míchání směsi, byla vzniklá suspenze nechána v klidu po dobu 24 hodin při dané teplotě, čímž bylo získáno co možná největšího množství precipitátu nanokrystalických částic oxidu samaritého. Následně byla sraženina oddělena centrifugací a několikrát promyta čistým ethanolem a destilovanou vodou. Nakonec byl získaný produkt sušen ve vakuové sušárně při teplotě 75°C po dobu 5 hodin. V druhém kroku byl vysušený precipitát kalcinován při teplotě 900°C po dobu 2 hodin ve vzdušné atmosféře, čímž bylo získáno prvosennově žlutých nanokrystalů oxidu samaritého [37].

Závěrem bylo prohlášeno, že tímto jednoduchým mikroemulzním procesem byly získány nanokrystalické částice kubické struktury s přibližně sférickou morfologií, přičemž velikosti připravených nanokrystalů se snižovaly s délkou uhlíkového řetězce alkanů [37].

2.2.3. Příprava nanokrystalického oxidu erbitého

Mezi další oxidy lanthanidů, které v současné době přitahují pozornost vědců, se řadí také oxid erbitý (Er_2O_3). Oxid erbitý se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi, vysokým elektrickým odporem, vynikající chemickou stálostí (za vysokých teplot, při vysokých nebo nízkých tlacích), vysokým redukčním pronikajícím faktorem pro vodík (PRF – „*permeation reduction factor*“) a nízkou Gibbsovou volnou energií (ve srovnání s jinými binárními oxidy) [38, 39]. Z magnetického hlediska je oxid erbitý antiferomagnetický s ne-kolineární strukturou pod $3,4 \text{ K}$ [40].

V současnosti nebylo zveřejněno mnoho metod přípravy nanokrystalických částic oxidu erbitého. Prozatím byly převážně publikovány studie přípravy filmů tvořených nanokrystaly oxidu erbitého na vhodném nosiči [38, 39, 41-44] nebo přípravy různých materiálů modifikovaných oxidem erbitým jako jsou „*core-shell*“ struktury [45, 46]

či dopované materiály [47-53]. Právě tyto materiály se vyvíjejí v důsledku jejich aplikačního využití v laserech, tepelných izolačních nátěrech, katalyzátorech, senzorech, optických zesilovačích, fotodegradačních materiálech, radiačně odolných materiálech a v permeačních bariérách vodíku (HPB – „hydrogen permeation barriers“) [38, 39, 41-54].

Plamenová syntéza:

Jedna z možných metod přípravy nanokrystalického oxidu erbitého byla popsána ve studii [55], v níž byly připraveny nanočástice oxidu erbitého krystalující v monoklinické a kubické krystalové soustavě za pomoci plamenové syntézy probíhající za atmosférického tlaku. Jako výchozí prekursor byl pro syntézu použit tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionát)erbitý neboli Er(TMHD)_3 , kde TMHD je tetramethylheptadionát. Vybraný prekursor byl umístěn do košíku z nerezové oceli a byl zahříván v peci, aby došlo k odpaření prekursoru. Odpaření prekursoru probíhalo za atmosférického tlaku pomocí hořáku s topným vodíkovým plynem, který vytvořil stabilní vodíkový difúzní plamen, který byl podpořen proudícím oxidačním činidlem (vzduch, kyslík-argonová směs, čistý kyslík). V plamenu (teploty 2800 °C, 2680 °C, 2120 °C) došlo k rozložení prekursoru a vzniku nanokrystalických částic oxidu erbitého, které byly zachytávány membránovým filtrem, přičemž vzorkovací sonda byla umístěna nad plamenem (teplota 400 °C).

Ve studii bylo zjištěno, že v připraveném vzorku oxidu erbitého za nízké a střední teploty plamene (2120 °C, 2680 °C) se vzduchem nebo s kyslík-argonovou směsí jako oxidačním činidlem vznikly krystaly krystalující v kubické soustavě. Pokud byly nanokrystaly oxidu erbitého připraveny za vysoké teploty plamene (2800 °C) s použitím čistého kyslíku jako oxidačního činidla, tak vznikly krystaly krystalující v monoklinické soustavě. Všechny takto připravené vzorky obsahovaly fázově čisté polydisperzní nanočástice s průměrnou velikostí pohybující se v rozsahu od 20 do 60 nm [55].

Metoda tepelného rozkladu:

Dalším možným způsobem přípravy nanokrystalického prášku oxidu erbitého je metoda tepelného rozkladu daného komplexu, která byla popsána ve výzkumu Blanusaje [40].

Výchozí komplex pro syntézu byl připraven rozpuštěním příslušného množství ErCl_3 v nejmenším možném objemu destilované vody a za stálého míchání k němu bylo pomalu přidáváno příslušné množství roztoku amonium-acetylacetonátu, kde hodnota pH směsi

byla udržována v blízkosti hodnoty 6 přidáváním buď zředěného amoniaku, nebo kyseliny chlorovodíkové. Následně byla směs chlazená v lednici po dobu 24 hodin a poté byl komplex zfiltrován a promyt destilovanou vodou. Získaný komplex $\text{Er}(\text{acetylacetonát})_3$ se krystalizoval toluenem a sušil ve vakuové sušárně. Vzniklý prášek byl pomlet, poté zahříván v komorové peci při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny za přítomnosti vzduchu a nakonec ochlazen na teplotu místnosti [40].

Tepelným rozkladem získaný prášek oxidu erbitého s kubickou krystalovou soustavou byl jemně zrnitý s velikostí krystalitů 5 nm a s úzkou velikostní distribucí (4,5 až 6 nm) [40].

Inverzní mikroemulzní technika:

Třetí možnou metodou přípravy krystalických nanočástic oxidu erbitého je inverzní mikroemulzní technika, která byla popsána Quem [56]. Inverzní mikroemulze je termodynamicky stabilní a opticky izotropní disperze vodních mikro-kapek v kontinuální olejové fázi, kde tento systém je stabilizován na rozhraní voda-olej povrchově aktivní látkou [56, 57].

V tomto procesu byl jako olejová fáze použit cyklohexan a jako povrchově aktivní látka byla použita směs poly(oxyethylen)₅ nonyl fenol etheru (značen NP-5) a poly(oxyethylen)₉ nonyl fenol etheru (značen jako NP-9) v hmotnostním poměru 2:1. Jednofázová oblast mikroemulzního systému byla stanovena vizuálně za pomoci systematické titrace konkrétního množství směsi NP-5/NP-9 a cyklohexanu s $0,5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ vodným roztokem dusičnanu erbitého ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$) při pokojové teplotě. Takže čiré-zakalené hranice byly stanoveny titrací. Následně čirá mikroemulze (16 hmotnostních procent směsi NP-5/NP-9, 64 hmotnostních procent cyklohexanu a 20 hmotnostních procent $0,5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ dusičnanu erbitého) byla přidána k druhé mikroemulzi (16 hmotnostních procent směsi NP-5/NP-9, 64 hmotnostních procent cyklohexanu a 20 hmotnostních procent $0,5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny šťavelové) a čirá reakční směs byla pomalu míchána po dobu 10 minut a následně nechána stát přes noc. Poté byl vysrážený oxid erbitý odstraněn odstředěním a minimálně pětkrát promyt ethanolem. Nakonec byl vzniklý produkt vysušen při teplotě $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 dne a kalcinován při teplotě $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 minut [56].

Takto popsanou inverzní mikroemulzní technikou, se podařilo připravit nanokrystalické částice oxidu erbitého s velikostí částic v rozmezí od 5 do 30 nm [56].

2.3. Toxicita oxidů lanthanidů

S nárůstem průmyslového rozvoje bezprostředně souvisí celkově zhoršení životního prostředí, a proto živé organismy mohou být vystaveny různým chemickým látkám a jsou tak ohroženy hromaděním chemických látek v životním prostředí [58-60]. Mírou účinnosti chemické látky způsobující toxické účinky je vnější dávka [60]. Dávka tedy vyjadřuje množství látky, které vstoupilo do organismu a bylo jím absorbováno [61-64]. Reakce na chemické sloučeniny neboli jejich účinek závisí na charakteru, vlastnostech a toxikokinetice působící látky, na způsobu a délce expozice a vnímavosti daného exponovaného organismu [60, 65, 66]. Míra toxického účinku je výslednicí mnoha pochodů v organismu a chemická látka, které je vystaven exponovaný organismus prochází několika procesy, jako je absorpce, vstřebávání, transport a distribuce, metabolismus, vylučování, interakce s místem účinku a různé fyziologické procesy nezávislé na chemické látce. Toxický účinek chemické sloučeniny je následkem interakce mezi chemikálií a biologickým systémem, kdy daný účinek může být důsledkem fyzikálně chemického působení chemické látky nebo specifickým zásahem do biochemických dějů [66].

Je důležité získat dostatečné informace o působení chemických látek, ať již existujících nebo nově vyvinutých, aby došlo k ujištění, že jejich využití v různých průmyslových a komerčních aplikacích je bezpečné. K tomuto účelu je nutné šetření akutní, subchronické a chronické toxicity, dráždivosti kůže, sliznic a očí, fototoxicity, senzibilizace a fotosenzitivity, genotoxicity, karcinogenity a reprodukční toxicity, toxikokinetiky a způsobu a mechanismu účinku [60].

Právě k určení druhu a míry nepříznivého působení chemických látek na exponovaný organismus, jakými mohou být buňky, bakterie, řasy, rostliny, živočichové apod., se využívají testy toxicity neboli biotesty [67]. Biotesty mohou být buď nespecifické, nebo specifické. Nespecifické biotesty zachycují celkové toxické účinky všech látek nacházejících se v testovaných vzorcích a na druhou stranu specifické biotesty zachycují určitý toxický účinek či konkrétní toxický účinek [64, 67]. Obecně rozdělujeme biotesty na testy akutní toxicity a na testy chronické toxicity. Testy toxicity prováděny v krátkém časovém intervalu se označují jako testy akutní toxicity a testy toxicity prováděny po delší dobu expozice se označují jako testy chronické toxicity [67].

Toxicita je schopnost látky, která zapříčiní poškození organismu, přičemž různé látky mohou toxicky působit různými mechanismy, proto i jejich toxicita může být odlišná. Toxicita určité látky je v čase neměnná a látka za daných podmínek buď toxická je či není

[67]. Toxikologie je vědní disciplína zabývající se studiem nepříznivých účinků látek na živých organismech za daných podmínek působení a stanovuje preventivní opatření ochrany před nepříznivými účinky chemických látek [63, 64, 68].

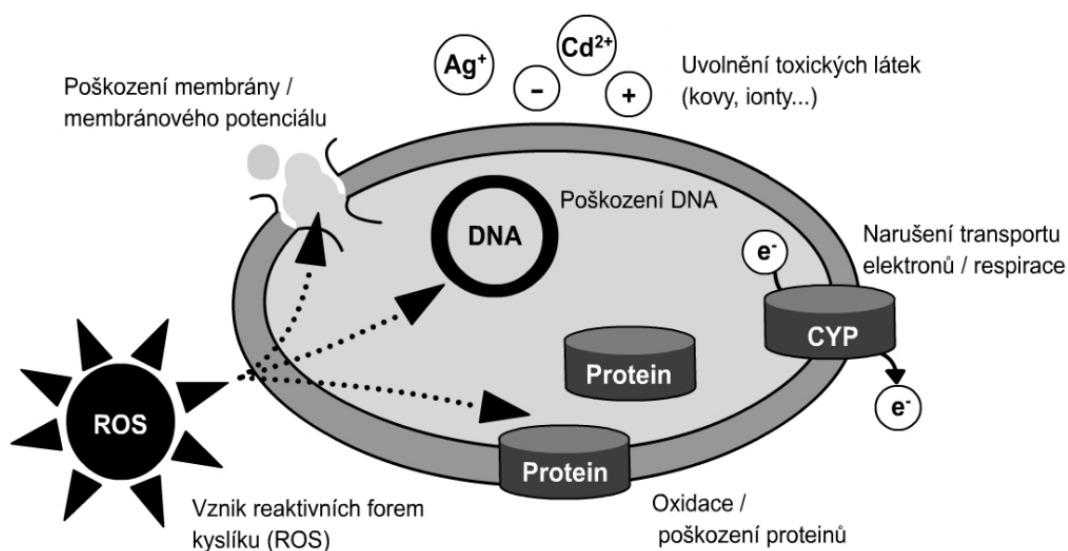
Základním výstupem testů toxicity je křivka znázorňující závislost toxického účinku (odpověď) na dávce (koncentraci) a z ní odvozené toxické indexy [66, 69]. Mezi toxické indexy se řadí [69]:

- NOAEL („*No Observed Adverse Effect Level*“) – Nejvyšší dávka, při níž nebyl pozorován škodlivý účinek.
- LOAEL („*Lowest Observed Adverse Effect Level*“) – Nejnižší dávka, při níž byl pozorován škodlivý účinek.
- LC_x (Letální koncentrace pro *X* procent jedinců) – Koncentrace toxikantu, při níž uhynie *X* procent testovaných jedinců.
- LD_x (Letální dávka pro *X* procent jedinců) – Dávka toxikantu, při níž uhynie *X* procent testovaných jedinců.
- EC_x (Efektivní koncentrace pro *X* procentní účinek) – Koncentrace toxikantu, při níž se projeví *X* procentní účinek v porovnání s kontrolou.
- ED_x (Efektivní dávka pro *X* procentní účinek) – Dávka toxikantu, při níž se projeví *X* procentní účinek v porovnání s kontrolou [69].

Obecně se o působení nanomateriálů na životní prostředí a lidské zdraví moc neví. Různé nanomateriály vyvolávají různé inhibiční mechanismy účinků, které jsou často spojeny s aplikačním využitím nanomateriálů. Navíc i tentýž nanomateriál může vykazovat odlišné inhibiční mechanismy účinků v závislosti na okolních podmínkách [70]. Nanomateriály mohou do buněk vstoupit pomocí difuze¹ přes buněčné membrány nebo prostřednictvím endocytózy². Nejčastěji vliv nanomateriálů souvisí s poškozováním membrán buněk a vznikem nerovnováhy membránového potenciálu, s genotoxicitou, s poškozováním buněčných proteinů, s uvolňováním toxických látek, s narušením transportu elektronů v buňce a se vznikem reaktivních forem kyslíku (ROS). Schematicky jsou tyto možné mechanismy účinků nanomateriálů na buňku znázorněny na obr. 1 [70, 71].

¹ Difuze je samovolný přechod jednotlivých druhů částic ve směru klesající koncentrace [118].

² Makromolekuly a molekulární komplexy mohou být transportovány do buněk přes biomembránu cytózou pomocí cytotických váčků, přičemž při endocytóze buňka pohlcuje látky z okolí přestavbou plazmatické membrány [116].



Obr. 1: Potenciální mechanismy účinků nanomateriálů [70].

Nanomateriály jsou proto schopny procházet buněčnými bariérami a interagovat s intracelulárními strukturami v důsledku jejich malé velikosti a vysoké povrchové reaktivitě. Je zřejmé, že tímto se zvyšuje riziko buněčné a genové toxicity, která je nejčastěji vyvolaná oxidačním stresem [72, 73]. Dále je patrné, že rozdílné chemické složení nanomateriálů vede k jejich rozdílné schopnosti katalyzovat reakce vedoucí k produkci reaktivních forem kyslíku a tím k oxidačnímu stresu [74].

2.3.1. Toxický účinek iontů a sloučenin obsahujících gadolinium

Toxicita kontrastních látek na bázi gadolinia:

Gadolinium se běžně používá jako kontrastní látka při magnetické rezonanci v důsledku jeho paramagnetických vlastností. Nicméně v různých studiích [75-79] bylo zjištěno, že při vystavení organismů chelátovému typu gadolinia používaného jako kontrastní látky při magnetické rezonanci dochází k systémové nefrogenní fibróze (SNF).

Systémová nefrogenní fibróza je závažné invalidizující onemocnění, které postihuje různé orgány jako je kůže, ledviny, srdce, játra a plíce. Prvním pravděpodobným mechanismem vzniku této nemoci při použití těchto konstantních látek je nízká stabilita některých chelátů, kdy dojde k uvolnění toxického gadolinia. Tento mechanismus se vyskytuje u pacientů s poruchou funkce ledvin, u nichž je eliminace kontrastní látky řádově prodloužena z jednotek hodin (1 – 2 hodiny) na desítky hodin. Uvolněné gadolinium je poté v chelátu nahrazeno jiným kovem a jde o tzv. transmetalaci. Druhý pravděpodobný mechanismus vzniku této nemoci vychází z přítomnosti nadbytečného

chelátu v nestabilních kontrastních látkách, kdy tento chelát vychytává kovy, které jsou tělu vlastní, jako je např. zinek [80].

Bylo zjištěno, že používání gadolinia jako kontrastní látky má za následek hromadění gadolinia v hlavici stehenní kosti, čímž může dojít k narušení osteoresorpce [81]. Kromě toho byly srovnávány účinky dvou kontrastních látek na bázi gadolinia (kyselina gadoterická, gadodiamid) vůči krysám a bylo odhaleno, že krysy dobře snášely podávání kyseliny gadoterické, která na ně nepůsobila toxicky. Naproti tomu, podávání gadodiamidu krysám vedlo k jejich výrazné úmrtnosti, chorobnosti (vypadávání srsti) a tkáňovému uchovávaní [82]. Z těchto důvodů je v současné době diagnostické použití kontrastní látky založené na gadolinu používáno s opatrností [6].

Toxicita různých sloučenin gadolinia:

Dvě studie [83, 84] testovaly účinek různých sloučenin gadolinia (nerozpustné nebo solubilizované soli s organickými chelátovými činidly nebo neiontové lineární a makrocyclické kontrastní látky) na lidských dermálních fibroblastech v koncentračním rozmezí od $10 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Výsledkem těchto studií je konstatování, že už při nízkých hodnotách koncentrací uvedených sloučenin gadolinia došlo k bujení buněk a při vysokých hodnotách koncentrací došlo k buněčné smrti.

V práci [85] byla posouzena *in vitro* cytotoxicita oxidu gadolinitého dopovaného ionty Er^{3+} a Yb^{3+} vůči B-buňkám hybridomů (buněčná linie 53-6,7) a makrofágům (buněčná linie J774). Pro testy cytotoxicity byly připraveny hydrotermální a precipitační metodou tyčkové struktury $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} s poměrem stran 5 nebo 12 a částice $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} průměrné velikosti od 40 nm do 1 μm . Koncentrace připravených nanostruktur gadolinia v médiu pro buněčné kultury se pohybovala mezi 1 až 500 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. V případě vystavení nefagocytujících B-buněk hybridomů jednotlivým vzorkům nebyl pozorován žádný inhibiční účinek na životaschopnost buněk. V případě vystavení fagocytujících makrofágů uvedeným vzorkům gadolinia byl však zjištěn cytotoxický efekt. K cytotoxicitě došlo v důsledku chemické ne-stabilizace Gd_2O_3 v kyseleném prostředí, které se nachází uvnitř degradačních oddílů makrofágů, čímž došlo k uvolnění toxických Gd^{3+} iontů.

V rámci výzkumu [86] byl studován biokoncentrační koeficient³ oxidu gadolinitého pro okřešky *Sperolletta polyrrhiza*, měkkýše *Bellamya aeruginosa*, zlaté rybky

³ Biokoncentrační koeficient je faktor určující poměr mezi koncentrací chemické látky v biotě vůči koncentraci v zevním prostředí [119].

Carassius auratus L. a pro korýše *Daphnia magna*. Pro *Sperolletta polyrrhiza* byl určen biokoncentrační koeficient 103,7 a pro *Bellamya aeruginosa* 1,27. Pro ostatní organismy biokoncentrační koeficient stanoven nebyl.

Následující experimentální studie [87] se zabývala testy toxicity komerčně dostupného $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ na gram-negativní bakterii *Aliivibrio fischeri*, zelené řase *Pseudokirchneriella subcapitata*, korýších *Daphnia magna* a *Heterocypris incongruens*, vířnicích *Brachionus calyciflorus* a sladkovodním polypu *Hydra attenuata*. Ve studii bylo zjištěno, že ze všech použitých organismů patří korýši *Daphnia magna* a *Heterocypris incongruens* mezi nejméně citlivé. Samotné hodnoty LC_{50} a EC_{50} nebyly stanoveny, ale bylo předpokládáno, že jsou vyšší než $6400 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Vůči organismu *Brachionus calyciflorus* byl určen faktor EC_{50} na hodnotu $914 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, vůči *Hydra attenuata* na $2700 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a vůči *Pseudokirchneriella subcapitata* na hodnotu $2219 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Vůči bakterii *Aliivibrio fischeri* parametr EC_{50} nebyl stanoven. Nejcitlivějším organismem reagujícím na $\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ jsou tudíž vířníci *Brachionus calyciflorus*.

Testy akutní 72 hod toxicity dusičnanu gadolinitého s použitím koncentrační řady 5, 10, 20, 30 a $40 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a mořské mikro-řasy *Skeletonema costatum* jako detekčního organismu, byl stanoven parametr efektivní koncentrace $29,79 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [88].

Dále byla také testována akutní toxicita chloridu gadolinitého vůči embryím (koncentrační řada: od 10^{-8} do $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a spermiím (koncentrační řada od 10^{-5} do $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mořského ježka *Paracentrotus lividus*. Závěrem této studie bylo zjištění, že:

- při koncentraci $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo skoro k 100 % vzniku vývojových vad na embryích testovaného organismu a parametr EC_{50} byl stanoven na $1,97 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- u spermií mořského ježka nebyly pozorovány žádné podstatné mitotické aberace (odchylky).
- u larev (48 hodin po oplodnění) při koncentraci gadolinia $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v porovnání s kontrolou došlo k nárůstu peroxidace lipidů (naměřené nadměrné hodnoty MDA – malondialdehydu).
- U embryí/larev došlo k výraznému nárůstu MDA (malondialdehydu) a NO (oxidu dusnatému) a nevýznamnému poklesu tvorby ROS (reaktivních forem kyslíku) [89].

Toxicita Gd^{3+} iontů:

In vitro byl hodnocen vliv různých koncentrací Gd^{3+} iontů na potkaních mitochondriích prostřednictvím mikrokolorimetrie. Závěrem tohoto výzkumu bylo zjištění, že inhibiční účinek nastal při rozsahu koncentrací Gd^{3+} iontů od 200 do 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kde vysoká hodnota koncentrace iontů způsobila rychlou spotřebu ATP, což mělo za následek poškození mitochondrií v dýchacím systému potkanů [90].

Mitochondriální dysfunkce vyvolávána různými koncentracemi iontů gadolinia byla také analyzována na potkanech. V uvedené experimentální práci bylo stanoveno, že koncentrace Gd^{3+} iontů, která byla menší než 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, měla pouze nepatrný vliv na funkci mitochondrií u potkanů. Vyšší koncentrace iontů, tedy v rozmezí od 100 do 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, vyvolávaly v mitochondriích programovanou buněčnou smrt, přičemž mechanismus doposud nebyl zcela objasněn [91].

Z uvedených výsledků je tedy zřejmé, že již koncentrace 100 – 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Gd^{3+} iontů je schopna vyvolat značnou toxicitu vůči mitochondriálnímu systému u potkanů [90, 91].

2.3.2. Toxický účinek sloučenin obsahujících samarium

Testy na myších a potkanech:

Orálnímu působení dusičnanu samaritého (0, 5, 50, 500 a 2000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) byli vystaveni samci myši po dobu 90 dnů. Po skončení subchronických testů toxicity byly vyhodnoceny léze na jejich varlatech a bylo zjištěno, že působení velkých koncentrací dusičnanu samaritého mělo za následek narušení fyziologické struktury a funkce varlat, poruchu spermatogeneze buněk, snížení množství spermií a zvýšení programované buněčné smrti v tkáních varlat [92].

Následující vědecká studie [93] hodnotila toxický potenciál způsobený částicemi oxidu samaritého (průměrná velikost 5 μm) u myši, které byly vystaveny inhalaci aerosolu o koncentraci 15 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ částic oxidu samaritého po dobu 4 týdnů. Bylo zjištěno, že:

- částice byly distribuovány především v plicích a v menší míře také i v jiných orgánech (játra, ledviny, slezina, varlata) a kostní hmotě.
- část částic samaria uložených v plicích byla po čase rozpuštěna a přenesena do orgánů a kumulována v kostech.
- množství samaria roz distribuováno v orgánech a kostech myši je závislé na době inhalace, z tohoto důvodu čím delší doba expozice, tím větší množství distribuovaného samaria.

- po 4 týdnech došlo k zvýšení nahromadění samaria v tkáních a kostech o 130 – 230 %.
- pneumotoxicita těchto částic není vysoká, protože nebyly pozorovány zánětlivé změny v makrofázích plicní tkáně.

Další experimentální výzkum [94] se zabýval tím, jak orální podání dusičnanu samaritého (3, 4,5 a 6 mg·l⁻¹) působí na potkany (samci, samice) po dobu 5 měsíců. Ve srovnání s kontrolami, byly pozorovány patologické změny na orgánech testovaných potkanů. Tyto patologické projevy byly pozorovány na játrech, plicích a pobřišnici. Zejména při vysoké dávce samaria došlo v játrech a plicích k nárůstu patologických změn přibližně o 30 %. Poté bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací samaria, se aktivita SOD (super oxidační dis-mutáza, biochemický index) snižuje a koncentrace MDA (malondialdehyd) v játrech a ledvinách stoupá, což má za následek zhoršení anti-oxidace a urychlení per-oxidace lipidů v tkáních orgánů.

Působením orálního podávání dusičnanu samaritého (3, 4,5 a 6 mg·l⁻¹) na potkanech (samci, samice) se také zabýval Weilin [95]. Testy probíhaly po dobu 4 měsíců. V práci bylo konstatováno, že:

- při nízkých hodnotách dávek samaria byla hmotnost mozku potkanů ovlivněna pouze nepatrně a naopak při vysokých dávkách toxikantu byla hmotnost mozku potkanů ovlivněna značně (došlo k poklesu jejich hmotnosti).
- se zvyšující se koncentrací toxikantu se hmotnost mozku u potkaních samců zvyšovala a u samic snižovala. Z toho je zřejmé, že dusičnan samaritý působí na každé pohlaví rozdílně (potkaní samec je citlivější).
- nízké a střední hodnoty dávky dusičnanu samaritého měly za následek zhoršení paměti a učlivosti u zkoumaných organismů, přičemž vysoké dávky toxikantu měly za následek ochranu mozku před anti-oxidací a míra paměti a učlivosti byla na stejné úrovni jako u kontrolních organismů.
- v mozku potkanů došlo ke snížení SOD a zvýšení MDA, což souvisí s degradační anti-oxidační schopností v mozku potkanů.

Z výše popsaného vyplývá, že samarium vyvolává nebezpečné biologické účinky na potkanech a myších.

Testy provedeny na jiných detekčních organismech:

V rámci výzkumu [86] byl studován biokoncentrační koeficient $\text{SmCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ pro okřehky *Sperolletta polyrrhiza*, měkkýše *Bellamya aeruginosa*, zlaté rybky

Carassius auratus L. a pro korýše *Daphnia magna*. Pro *Sperolletta polyrrhiza* byl biokoncentrační koeficient roven hodnotě 220,7 a pro *Bellamya aeruginosa* 0,78. Pro ostatní organismy biokoncentrační koeficient stanoven nebyl.

Testy akutní 72 hod toxicity chloridu samaritého (koncentrační řada: 5, 10, 20, 30 a 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) s použitím mořské mikro-řasy *Skeletonema costatum*, byl stanoven parametr efektivní koncentrace 28,68 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [88].

Následně byla také analyzována akutní toxicita chloridu samaritého vůči embryím (koncentrační řada: $10^{-8} - 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a spermii (koncentrační řada: $10^{-5} - 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mořského ježka *Paracentrotus lividus*. V závěru studie bylo uvedeno, že:

- parametr EC_{50} , stanovován vůči embryím testovaného organismu, se nacházel v mikro-molárním rozsahu koncentrační řady.
- při koncentraci 10^{-5} až $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ byly u embryí pozorovány významné cytotoxické účinky chloridu samaritého.
- u spermií mořského ježka nebyly pozorovány žádné podstatné mitotické aberace (odchylky).
- u embryí došlo k výraznému zvýšení tvorby ROS (reaktivních forem kyslíku).
- u larev (48 hodin po oplodnění) nedošlo k výraznému nárůstu hladiny MDA (malondyaldehydu) a NO (oxidu dusnatého) [89].

Dlouhodobé účinky (16 měsíců) malých dávek chloridu samaritého ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) byly studovány Niemem [96] na rakovinových buňkách lidského prsu. Výsledky ukázaly, že u buněk došlo ke zvýšení mitotické aktivity a syntéze DNA, přičemž na buňkách nebyly pozorovány žádné strukturní změny a také v buňkách nebylo prokázáno intracelulární ukládání samaria.

2.3.3. Toxický účinek iontů a sloučenin obsahujících erbium

Vzájemná interakce mezi komplexem erbia ($\text{Er}^{\text{III}}(\text{tryptofan})_3\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) a molekulou DNA byla zkoumána v rámci studie [97]. V uvedené vědecké práci bylo prokázáno, že komplex erbia je schopný se navázat na DNA, čímž v ní vyvolá konformační přechod, dojde k otevření helixu a změně strukturního uspořádání DNA.

Testy akutní 72 hodinové toxicity dusičnanu erbitého (koncentrační řada: 5, 10, 20, 30 a 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) s použitím mořské mikro-řasy *Skeletonema costatum*, byla zjištěna hodnota EC_{50} , která odpovídá 28,66 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [88].

In vitro byly studovány účinky Er^{3+} iontů na proliferační, diferenciací a mineralizační funkci primárních myších osteoblastů. V závěru experimentální výzkumu bylo konstatováno, že Er^{3+} ionty:

- inhibovaly proliferaci osteoblastů při koncentraci $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- snížily ALP aktivitu (aktivita alkalických fosfátů) při koncentracích $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a při vyšší koncentraci ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neměly na diferenciaci žádný vliv.
- neměly na transdiferenciaci osteoblastů nežádoucí účinky.
- potlačovaly tvorbu mineralizačních matricových uzlin v osteoblastech při koncentracích $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a při nižší koncentraci ($1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neměly na mineralizaci žádný vliv.

Tato zjištění naznačují, že Er^{3+} ionty mohou mít negativní vliv na metabolismus kostí [98].

2.3.4. Toxicita dalších lanthanidů

Toxicita lanthanidů vůči vodním organismům:

V rámci vědecké studie [88] byly stanovovány parametry EC_{50} pro velkou skupinu prvků lanthanidů a jejich směsí s použitím mořské mikro-řasy *Skeletonema costatum*, jako detekčního organismu. Testy akutní toxicity probíhaly dle normy ISO 8692 po dobu 72 hodin. V práci bylo konstatováno, že inhibice růstu biomasy pro všechny lanthanidy byla stejná a hodnota EC_{50} byla $(29,04 \pm 0,61) \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jelikož neexistuje žádný významný rozdíl v rozpustnosti chloridů a dusičnanů lanthanidů ve vodě, tak toxicita těchto chemických sloučenin byla přičítána pouze účinkům prvků lanthanidů. Dále bylo prokázáno, že směsi lanthanidů, jejichž koncentrace byla rovna koncentraci jednotlivých prvků, vykazovaly stejnou úroveň toxicity. Jednotlivé stanovené hodnoty parametru efektivní koncentrace jsou uvedeny v tabulce 1. Z výše popsaného je zřejmé, že prvky lanthanidů vykazují stejné toxické účinky vůči uvedenému jednobuněčnému organismu.

Tabulka 1: Hodnoty EC_{50} jednotlivých prvků lanthanidů a jejich směsí pro *Skeletonema costatum* [88].

| Toxikant | Chemická sloučenina | EC_{50} [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] |
|-------------|----------------------------|---|
| La | LaCl_3 | 29,19 |
| Ce | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ | 29,68 |
| Nd | NdCl_3 | 30,34 |
| Eu | $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ | 29,16 |
| Tb | TbCl_3 | 28,53 |
| Dy | DyCl_3 | 28,27 |
| Ho | HoCl_3 | 29,29 |
| Tm | TmCl_3 | 28,81 |
| Yb | YbCl_3 | 28,53 |
| Lu | LuCl_3 | 28,62 |
| M-La | Směs lanthanidů | 30,32 |
| LLG | Lehké lanthanidy (do Eu) | 28,53 |
| HLG | Těžké lanthanidy | 28,33 |

Také v práci Pagana [89] byla srovnávána toxicita vybraných prvků lanthanidů a to konkrétně chloridu lanthanitého, ceritého, neodymitého a europitého vůči embryím a spermiím mořského ježka *Paracentrotus lividus*. V uvedené studii bylo konstatováno, že:

- lanthanidy ovlivňovaly (vznik vývojových vad) larvy testovaného organismu v závislosti na nárůstu koncentrace, která se pohybovala v rozmezí 10^{-6} až $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a pořadí toxicity lanthanidů bylo určeno následovně: $\text{La}^{\text{III}} > \text{Nd}^{\text{III}} \cong \text{Eu}^{\text{III}} > \text{Ce}^{\text{III}}$.
- u embryí, které byly vystaveny působení jednotlivých lanthanidů, došlo k zvýšení hladiny MDA (malondyaldehydu), NO (oxidu dusnatého) a k nárůstu tvorby ROS (reaktivních forem kyslíku).
- u exponovaných spermií (koncentrace: 10^{-5} až $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) došlo v závislosti na koncentraci k následnému snížení úspěšnosti při oplodňování a k nárůstu vývojových vad u larev.
- jak u embryí, tak i u spermií byla zjištěna zvýšená mitotická aktivita a aberace (odchylky od struktury).

Toxicita vybraných chloridů lanthanidů byla také hodnocena vůči nitěnce *Tubifex tubifex* metodou zástavy jejího pohybu. Výsledné stanovené parametry EC₅₀ akutní toxicity chloridů lanthanidů jsou uvedeny v tabulce 2. Závěrem testů bylo zjištění, že všechny hodnoty EC₅₀ jsou si podobné a navzájem se výrazně neliší [99, 100].

Tabulka 2: Hodnoty EC₅₀ chloridů lanthanidů pro *Tubifex tubifex* [99, 100].

| Toxikant | EC ₅₀ [mol·l ⁻¹] | Toxikant | EC ₅₀ | |
|--|--|-------------------------|------------------------|----------------------|
| | | | [mol·l ⁻¹] | [g·l ⁻¹] |
| LaCl₃·7 H₂O | 0,0760 ± 0,0177 | LaCl₃ | 0,076 | 18,6 |
| CeCl₃·7 H₂O | 0,0852 ± 0,0063 | CeCl₃ | 0,085 | 21,0 |
| PrCl₃·6 H₂O | 0,0755 ± 0,0002 | PrCl₃ | 0,075 | 18,7 |
| NdCl₃·6 H₂O | 0,0720 ± 0,0115 | NdCl₃ | 0,072 | 18,0 |
| SmCl₃·6 H₂O | 0,0689 ± 0,0016 | SmCl₃ | 0,069 | 17,7 |
| EuCl₃·6 H₂O | 0,0734 ± 0,0088 | EuCl₃ | 0,073 | 19,0 |
| GdCl₃·6 H₂O | 0,0736 ± 0,0074 | GdCl₃ | 0,074 | 19,4 |
| TbCl₃·6 H₂O | 0,0809 ± 0,0070 | TbCl₃ | 0,081 | 21,5 |
| DyCl₃·6 H₂O | 0,0825 ± 0,0037 | DyCl₃ | 0,083 | 22,2 |
| HoCl₃·6 H₂O | 0,0714 ± 0,0226 | HoCl₃ | 0,071 | 19,4 |
| ErCl₃·6 H₂O | 0,0827 ± 0,0064 | ErCl₃ | 0,083 | 22,6 |
| TmCl₃·7 H₂O | 0,0825 ± 0,0008 | TmCl₃ | 0,083 | 22,7 |
| YbCl₃·6 H₂O | 0,0801 ± 0,0078 | YbCl₃ | 0,080 | 22,4 |
| LuCl₃·6 H₂O | 0,0880 ± 0,0145 | LuCl₃ | 0,088 | 24,8 |

V důsledku celosvětového nárůstu těžby a zpracování kovů byl zkoumán transport těchto prvků ve vodním prostředí. Distribuční rozdělení prvků lanthanidů (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) bylo měřeno v tkáních deseti druhů sladkovodních ryb, jakými byly mník *Lota lota*, losos *Oncorhynchus nerka*, pakaprovce *Catostomus catostomus*, *Catostomus macrocheilus*, síh *Coregonus clupeaformis* a *Prosopium williamsoni*, pstruh *Oncorhynchus mykiss*, okounek *Micropterus dolomieu*, vranka *Cottus sp.* a candát *Sander vitreum*. Testované organismy byly odebrány z přehradní nádrže ve státu Washington (USA). Celkové koncentrace jednotlivých prvků se nacházely v rozmezí od 0,014 do 3 mg·kg⁻¹ a průměrná koncentrace prvků lanthanidů byla 0,243 mg·kg⁻¹. Většina prvků se hromadila v orgánech, vnitřnostech a kostech ryb.

Nejnižší koncentrace lanthanidů se nacházely v druzích ryb žijících při dně, přičemž koncentrace s věkem ryb klesaly [101].

Akutní toxicita dysprosia byla hodnocena vůči korýši *Daphnia pulex* (doba trvání testu: 48 hod) a *Hyalella azteca* (doba trvání testu: 96 hod). Bylo zjištěno, že *Hyalella azteca* je 1,4 krát citlivější než *Daphnia pulex*. Kromě toho bylo uvedeno, že chemické složení vody mělo značný vliv na akutní toxicitu dysprosia a to tak, že se zvyšujícím se množstvím Ca, Na a DOM (rozpuštěné organické hmoty) ve vodě (množství Mg nemělo vliv na toxicitu) a snižující se hodnotou pH, se snižovala toxicita dysprosia [102].

Toxicita lanthanidů vůči savcům:

Byly provedeny testy akutní toxicity dusičnanů a oxidů lanthanidů s použitím myší a potkanů jako detekčních organismů, přičemž toxikanty byly podávány perorálně nebo intraperitoneálně. Parametry LD₅₀ byly stanoveny pro dusičnany lanthanidů vůči myším v rozmezí 225 – 480 mg·kg⁻¹ a vůči potkanům v rozmezí 210 – 335 mg·kg⁻¹. Potkani byli schopni snášet větší dávky oxidů lanthanidů a LD₅₀ bylo stanoveno na 1000 mg·kg⁻¹. Pokud byly podávány soli lanthanidů, tak hodnoty LD₅₀ pro potkany se nacházely v rozmezí 2750 – 4200 mg·kg⁻¹. Obecně bylo ve studii pozorováno, že se zvyšující se atomovou hmotností prvků, se toxicita zvyšovala. Dále testy intravenózní toxicity u potkanů ukázaly, že fluoreskující lanthanidy byly vysoce toxické a byl u nich pozorován znatelný rozdíl v citlivosti na pohlaví. Tedy dusičnany ceru, praseodymu, neodymu a samaria byly v porovnání s ostatními dusičnany lanthanidů (např. erbium) 7 – 11 krát toxičtější pro samice potkanů, než pro samce [103].

Schwabem [104] byl pak posouzen vliv doplňkové výživy obsahující lanthanidy (produkt Lancer® 500) na býčích. Pro testy byla použita německá telata holštýnského skotu s průměrnou počáteční váhou (119 ± 13) kg, která byla rozdělena do čtyř skupin a to jedné kontrolní a tří testovaných. Každá testovaná skupina byla krmena rozdílným množstvím doplňkové výživy (100, 200 a 300 mg výživy na 1 kg sušiny), která obsahovala 57,9 % ceru, 34,0 % lanthanu, 6,5 % praseodymu a 1,6 % dalších prvků lanthanidů. Krmení bylo rozděleno na růstové období trvající (8 ± 3) týdny a výkrmové období trvající (39 ± 4) týdny. Po porážce býků s hmotností (556 ± 4) kg byly nalezeny prvky lanthanidů v játrech, ledvinách, svalech *Musculus longissimus* a žebrech. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím doplňkové výživy, koncentrace La, Ce a Pr lineárně narůstala v játrech, ledvinách a žebrech, avšak ve svalové tkáni zůstala nezměněná.

Nejvyšší koncentrace prvků lanthanidů byla naměřena v játrech a následně v ledvinách a žebrech. V játrech byla koncentrace La 22 – 482 μg na 1 kg sušiny, Ce 37 – 719 μg na 1 kg sušiny a Pr 4 – 73 μg na 1 kg sušiny. Naproti tomu, nejnižší koncentrace lanthanidů byly naměřeny ve svalové tkáni a to pro La 3 – 5 μg na 1 kg sušiny, Ce 5 – 7 μg na 1 kg sušiny a pro Pr 0,5 – 0,7 μg na 1 kg sušiny. Z uvedených výsledků vyplývá, že zdravotní riziko pro člověka konzumujícího svalové tkáně býku, kmených doplňkovou výživou obsahující lanthanidy, je velmi nízké.

Krátkodobé účinky chloridů Nd, Dy, Pr, Gd, La, Ce a Eu (koncentrační řada: od 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do 2 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) na různých buněčných liniích (lidská buněčná linie osteosarkomu – MG63; myší buněčné linie makrofágů – RAW 264,7; kmenové buňky z lidského pupečníku – HUCPV) byly studovány Feyerabendem [105]. Jednotlivé výsledky jsou shrnuty v tabulce 3, kde IIC je počáteční inhibiční koncentrace (první statisticky významný pokles životaschopnosti buněk v porovnání s kontrolou) a závěrem bylo konstatováno, že:

- nejvíce citlivým organismem jsou buněčné linie RAW 264,7 a naopak nejméně citlivé jsou HUCPV linie.
- největší cytotoxicitu ze všech analyzovaných prvků vykazoval lanthan a cer.

Tabulka 3: Hodnoty IIC a LD₅₀ analyzovaných prvků lanthanidů pro testované buněčné linie [105].

| | RAW 264,7 | | MG63 | | HUCPV | |
|-----------|--|---|--|---|--|---|
| | IIC [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] | LD ₅₀ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] | IIC [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] | LD ₅₀ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] | IIC [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] | LD ₅₀ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] |
| La | 50 | >400 | 400 | >500 | 500 | >1000 |
| Ce | 30 | >1000 | 60 | >1000 | 90 | >1000 |
| Pr | 600 | >1000 | 2000 | >1000 | 2000 | - |
| Nd | 700 | >1000 | 2000 | >1000 | 2000 | - |
| Eu | 500 | >1000 | 2000 | >1000 | - | - |
| Gd | 2000 | >1000 | 2000 | >1000 | 2000 | - |
| Dy | 2000 | >1000 | 2000 | >1000 | 2000 | - |

Toxicita lanthanidů vůči rostlinám:

Fytotoxicita lanthanidů (La, Ce) byla hodnocena vůči pěti druhům rostlin a to vůči klejiše *Asclepias syriaca*, stužkovci *Desmodium canadense*, prosu *Panicum virgatum*,

ředkvi *Raphanus sativus* a rajčeti *Solanum lycopersicum*. Na klíčivost jednotlivých rostlin měl většinou vliv pouze cer při nízké hodnotě pH. Nicméně, na růst rostlin již měly lanthanidy výraznější vliv a určené parametry IC₁₀ a IC₂₅ (koncentrace způsobující 10 % a 25 % inhibici růstu biomasy v porovnání s kontrolou) jsou uvedeny v tabulce 4. 10 % a 25 % inhibice růstu byly pozorovány jak pro lanthan, tak pro cer. Pro lanthan byly určeny pouze pro klejiše *A. syriaca* a stužkovce *D. canadense*, nicméně pro cer byly nalezeny u všech druhů rostlin. Z uvedených výsledků autoři konstatovali, že lanthanidy vykazují nízké toxické působení vůči uvedeným rostlinám a nepředstavují tak nebezpečí pro životní prostředí [106].

Tabulka 4: Hodnoty IC₁₀ a IC₂₅ lanthanu a ceru na růst 5 uvedených rostlin [106].

| | <i>Asclepias syriaca</i> | <i>Desmodium canadense</i> | <i>Panicum virgatum</i> | <i>Raphanus sativus</i> | <i>Solanum lycopersicum</i> |
|---|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| La | | | | | |
| IC₁₀ [mg·kg⁻¹] | 91,4 | 132,4 | - | - | - |
| IC₂₅ [mg·kg⁻¹] | 201,4 | 301,3 | - | - | - |
| Ce (nízká hodnota pH) | | | | | |
| IC₁₀ [mg·kg⁻¹] | 119,0 | 67,2 | 239,4 | 61,7 | 102,3 |
| IC₂₅ [mg·kg⁻¹] | 196,7 | 145,6 | 372,3 | 82,9 | 157,9 |
| Ce (vysoká hodnota pH) | | | | | |
| IC₁₀ [mg·kg⁻¹] | 54,6 | 165,9 | 166,8 | 150,4 | 195,34 |
| IC₂₅ [mg·kg⁻¹] | 252,6 | 213,0 | 251,6 | 313,8 | 315,2 |

Fytotoxické účinky lanthanidů vyhodnocovala také práce [107], kde byl posouzen vliv nanočástic CeO₂ (průměrná velikost: 7,2 ± 0,7 nm), La₂O₃ (průměrná velikost: 21,8 ± 2,7 nm), Gd₂O₃ (průměrná velikost: 23,4 ± 2,9 nm) a Yb₂O₃ (průměrná velikost: 11,7 ± 0,6 nm) na růst kořenů sedmi druhů vyšších rostlin a to na řepce *Brassica napus*, ředkvi *Raphanus sativus*, pšenici *Triticum aestivum*, hlávkovém salátu *Lactuca sativa*, zelí

Brassica oleracea, rajčeti *Lycopersicon esculentum* a okurce *Cucumis sativus*. Vliv nanočástic na růst kořenů rostlin značně kolísal. Suspenze nanočástic CeO_2 o koncentraci $2000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nijak nepůsobila na růst kořenů šesti rostlin s výjimkou *Lactuca sativa* (růst kořenů snížen o 33,6 %). Naopak suspenze nanočástic La_2O_3 , Gd_2O_3 a Yb_2O_3 o koncentracích $2000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ silně inhibovaly růst kořenů u všech sedmi druhů rostlin (nejcitlivější druh: *Lactuca sativa* – nekróza kořenů). Pro *Brassica napus* byly stanoveny následující hodnoty IC_{50} (50 % inhibiční koncentrace): $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nano- La_2O_3 , $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nano- Gd_2O_3 a $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nano- Yb_2O_3 a u tohoto druhu byla také pozorována tvorba nahnědlých lézí a nepravidelných zakřivení. Uvolněné ionty lanthanidů Ln^{3+} měly zanedbatelné účinky na růst kořenů, přičemž toxicitu způsobovaly adsorbované nanočástice na povrchu kořene.

Toxikologické účinky $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (koncentrační řada: 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8 a $12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; po dobu 15 dnů) byly hodnoceny vůči kořenům bobu *Vicia faba*. Na buněčnou smrt a následný inhibiční růst kořenů měly vliv oxidačně modifikované proteiny. Prahová dávka byla v sušině kořenů určena na 108 až $195 \mu\text{g La}\cdot\text{g}^{-1}$, což odpovídalo $0,90 - 3,12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ naředěnému La [108].

Všechny tyto výsledky testů toxicity lanthanidů naznačují, že jejich přetrvávající aplikační využití může vést do budoucna k potenciálnímu riziku pro životní prostředí.

3. Praktická část

Byla testována akutní akvatická toxicita vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů (nano Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) připravených pomocí tepelného rozkladu komplexu tvořeného z vybrané výchozí soli lanthanidu a glycinu.

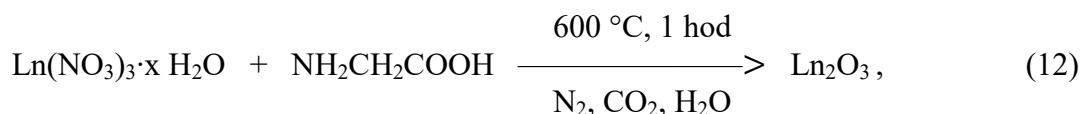
3.1. Příprava testovaných materiálů

3.1.1. Přístrojové vybavení a pomůcky

- Analytické váhy Acculab (Antilon).
- Sušárna Memmert DO6836.
- Kalcinační pec LAC mikroTHERM825.
- Kádinky, odměrné válce, kalcinační misky, skleněné tyčinky.

3.1.2. Syntéza nanokrystalických oxidů lanthanidů

Nanokrystaly oxidů lanthanidů (nano Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) byly připraveny za pomoci tepelného rozkladu komplexu [109-111], který byl tvořen výchozí solí lanthanidu ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) a glycinu ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Vodné roztoky vybrané soli lanthanidu a glycinu o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byly smíchány a výsledný komplex byl sušen při teplotě 120°C do vzniku transparentního gelu a kalcinován při teplotě 600°C po dobu 1 hodiny. Dekompozice komplexu byla pozorována při teplotě $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$, což koresponduje s dostupnou literaturou [110, 111]. Ostatní složky komplexu se odpařily ve formě těchto plynů: N_2 , CO_2 a H_2O . Následující schéma znázorňuje syntézu nanokrystalických oxidů lanthanidů:



kde Ln je Gd, Sm nebo Er a x je 5 nebo 6 v závislosti na použitém prekurzoru [112].

3.2. Charakterizace testovaných materiálů

3.2.1. Přístrojové vybavení

- Rentgenový práškový difraktometr Rigaku Ultima IV.
- Skenovací elektronový mikroskop MAIA3 GMU (TESCAN) se spektrometrem X-MaxN 150 (Oxford instruments).

- Skenovací elektronový mikroskop Quanta FEG 450 (FEI) s EDS analyzátozem APOLLO X (EDAX).
- Zařízení pro naprašování povrchu vzorků kovem a uhlíkem POLARON SC 7640.
- Transmisní elektronový mikroskop JEOL1200EX.
- Laserový difrakční analyzátor HORIBA LA-950.

3.2.2. Charakterizace nanokrystalických oxidů lanthanidů

Rentgenová difrakční analýza (RTG) připravených vzorků byla provedena na rentgenovém difraktometru Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem. Difraktometr využívá jako zdroj záření měděnou lampu $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154060 \text{ nm}$). RTG difrakční záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA v rozsahu od $10 - 70^\circ (2\theta)$ rychlostí $2,4^\circ/\text{min}$ po dobu 1500 s. Pro kvalitativní fázovou analýzu byla využita databáze PDF-2 Release 2011. Grafické zpracování RTG difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu OriginPro8 [112].

Pro stanovení velikosti krystalitů daných reflexí byla použita Scherrerova rovnice [113]

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} , \quad (1)$$

kde K je faktor mikrostruktury, λ je vlnová délka použitého záření, β je experimentální pološířka difrakce vzorku a θ je poloha maxima difrakčního profilu [112].

Pro analýzu morfologie produktu a EDS analýzu byl použit skenovací elektronový mikroskop MAIA3 GMU (TESCAN) – SEM s ultra-vysokým rozlišením vybavený Schottkyho emisní katodou. Snímky byly pořízeny pomocí kombinace detektoru InBeam SE + nízkoenergetický BSE detektor při urychlovacím napětí 2,5 kV. EDS analýza byla provedena pomocí spektrometru X-MaxN 150 (Oxford instruments) a data byla zpracována softwarem AZtec [112]. Dále byla morfologie produktu také pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem Quanta FEG (FEI) a EDS analýza byla provedena analyzátozem APOLLO X (EDAX).

Morfologie produktu a elektronová difrakce byla měřena transmisním elektronovým mikroskopem (TEM) JEOL1200EX.

Analýza distribuce velikosti částic byla provedena laserovým difrakčním analyzátozem HORIBA LA-950. Měření bylo založeno na principu rozptylu laserového záření na částicích v kapalném médiu, které prochází průtokovou celou. Jednotlivé vzorky byly vždy pro měření připraveny následovně: daný vzorek nanokrystalického oxidu lanthanidu byl rozmíchán v 10 ml destilované vody za účelem homogenizace směsi. Z důvodu silné aglomerace částic oxidů bylo do roztoku přidáno 0,5 ml roztoku chloridu draselného o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Tímto způsobem připravený vzorek byl implementován do měřicí cely. Pro měření byly stanoveny refrakční indexy oxidů lanthanidů (1,950) a destilované vody (1,333). V důsledku aglomerace částic bylo dle podmínek měření aplikováno ultrazvukové pole a to vždy pro jednotlivé oxidy lanthanidů o různé době působení (viz tabulka 5).

Tabulka 5: Doba působení ultrazvukového pole pro jednotlivé nanokrystalické oxidy lanthanidů.

| Vzorek | Ultrazvukové pole [s] |
|--------------------------------|-----------------------|
| Gd ₂ O ₃ | 60 |
| Sm ₂ O ₃ | 61 |
| Er ₂ O ₃ | 21 |

3.3. Akutní akvatická toxicita testovaných materiálů

Testy akutní akvatické toxicity byly provedeny podle normy ČSN EN ISO 8692 [114] a směrnice OECD 201 [115]. Podstatou testů akutní akvatické toxicity bylo zjistit efektivní koncentraci pro 50 % účinek (EC₅₀). Jedná se o koncentraci toxikantu, při níž se projeví 50 % inhibiční účinek v porovnání s kontrolou [5, 69].

3.3.1. Detekční organismy

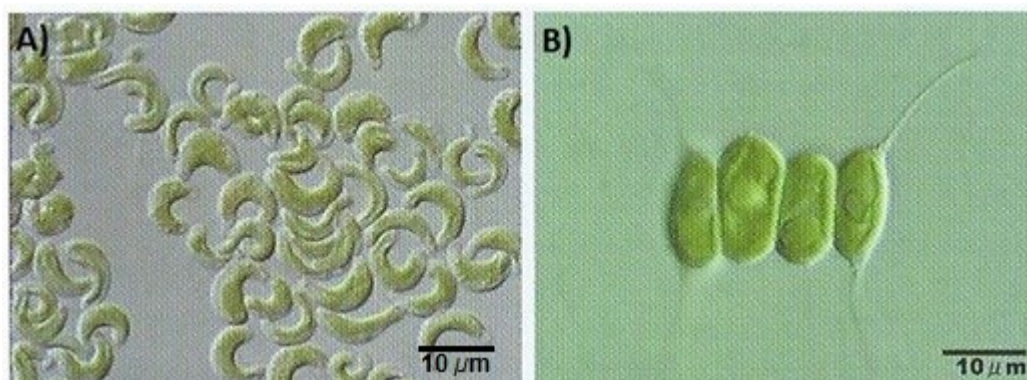
Jako detekční organismy pro testy akutní akvatické toxicity byly použity sladkovodní zelené řasy *Desmodesmus subspicatus* (obr. 2 B) a *Raphidocelis subcapitata* (obr. 2 A).

U zástupců oddělení Zelených řas (*Chlorophyta*) se vyskytují všechny typy stélek (bičíkatá, kokální, trichální, sifonokladální, trubicovitá, pletivná) a asimilačními barvivy jsou chlorofyly a + b, karoten a různé xantofyly. Jejich chloroplasty obsahují bílkovinné tělísko zvané pyrenoid s vysokým obsahem enzymu RUBISCO (neboli RuBP je enzym karboxyláza/oxygenáza, který váže molekuly CO₂ i O₂), jež se uplatňuje při vazbě oxidu

uhličitého na sacharid pentósy v Calvinově cyklu. Jejich buněčná stěna je převážně tvořena celulózą a zásobní látkou je škrob [116].

Desmodesmus subspicatus se taxonomicky řadí do třídy Zelenivky (*Chlorophyceae*) a čeledi *Scenedesmaceae*. Jedná se o jednobuněčnou planktonní řasu, která může tvořit kolonie (buňky uspořádané v lineárním řetězci). Vyskytuje se na celém světě ve všech klimatických podmínkách (v eutrofních sladkovodních rybnících a jezerech) [117].

Raphidocelis subcapitata se taxonomicky řadí do třídy Zelenivky (*Chlorophyceae*) a čeledi *Selenastraceae*. Je to sladkovodní planktonní jednobuněčná řasa, která může tvořit malé kolonie nepravidelné struktury, přičemž tvar buněk je srpkovitý. Druh *Raphidocelis* se vyskytuje pouze ve střední Evropě a je to jeden z nejcitlivějších řasových kmenů používajících se pro testování toxicity v životním prostředí [117].



Obr. 2: Snímky buněk sladkovodních zelených řas. A) *Raphidocelis subcapitata*, B) *Desmodesmus subspicatus* [117].

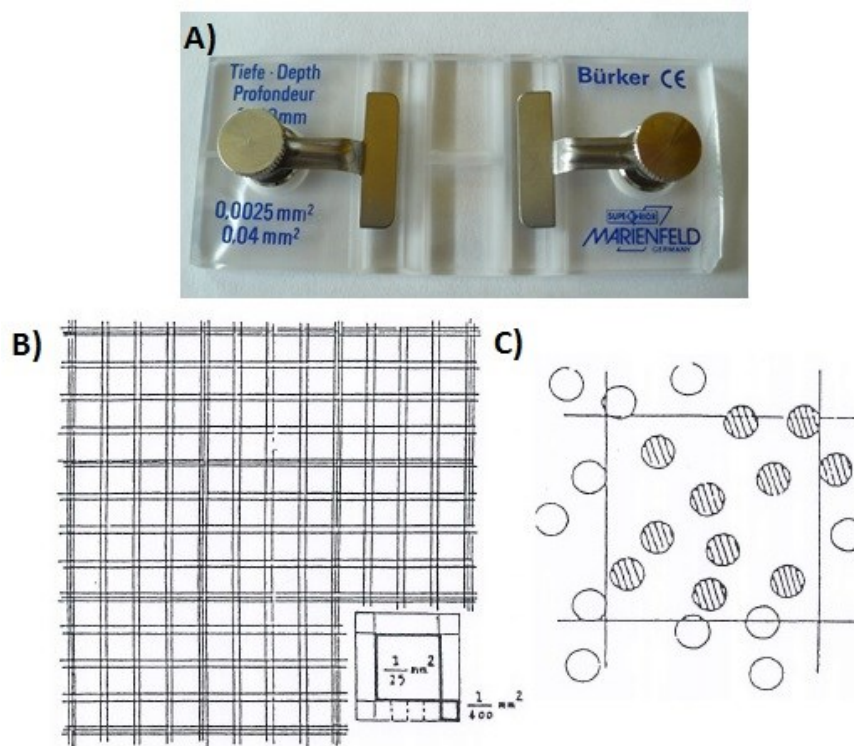
3.3.2. Přístrojové vybavení a pomůcky

- Optický mikroskop Olympus CX31 (Olympus) s počítačí Bürkerovou komůrkou.
- pH metr EcoScan pH 5+ (EUTECH Instrumens).
- Třepačka KS 260 Basic (IKA).
- Třepačka Labotron AK15/6 (Infors HT).
- Růstová komora APT.line™ KBW (E5.1) s nastavitelnými osvětlovacími kazetami a mikroprocesorem RD3 (Binder GmbH).
- Laminární box Steril Bio Ban Compact (Schoeller).
- Autokláv Sanyo Sterilizer MOV-112S (Schoeller).
- Analytické váhy ABT 220-4M (KERN).

- 250 ml Erlenmayerovy baňky se zátkami z buničité vaty, mikropipety, odměrné válce, zásobní láhve, kádinky, míchací tyčinky, kopisty.

3.3.3. Princip počítání řas v Bürkerově počítací komůrce

Buňky se počítají v Bürkerově počítací komůrce (obr. 3 A) obsahující počítací mřížku (obr. 3 B). Počet buněk se stanovuje v 50 čtvercích, přičemž musí být napočítáno minimálně 400 buněk. Pokud je napočítán menší počet buněk než 400, tak se počet buněk stanovuje ve 100 čtvercích. V jednom čtverci se počítají všechny buňky nacházející se uvnitř čtverce a buňky dotýkající se zevnitř nebo zvěncí horní a pravé strany, jak je znázorněno na obr. 3 C. Ostatní buňky, nacházející se v Bürkerově počítací mřížce, se nepočítají [5, 114].



Obr. 3: A) Snímek Bürkerovy počítací komůrky. B) Schéma počítací mřížky Bürkerovy komůrky [114]. C) Schéma principu počítání buněk [114].

3.3.4. Příprava zásobního živného roztoku

Zásobní roztoky byly připraveny podle tabulky 6 a k ředění chemikálií byla použita demineralizovaná voda. Všechny použité chemikálie byly p.a. čistoty. Zásobní roztoky č. 1, č. 2 a č. 3 byly sterilizovány v autoklávu při teplotě 120 °C po dobu 15 minut a zásobní roztok č. 4 byl filtrován pouze přes membránový filtr. Všechny zásobní roztoky byly skladovány ve tmě při 4 °C [5, 114].

Zásobní živný roztok byl připraven do 1000 ml zásobní láhve smícháním 100 ml zásobního roztoku č. 1, 10 ml zásobního roztoku č. 2, 10 ml zásobního roztoku č. 3, 10 ml zásobního roztoku č. 4 a byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku. Standardní živný roztok byl poté připraven desetinasobným zředěním zásobního živného roztoku, tedy do 1000 ml zásobní láhve bylo odměřeno 100 ml zásobního živného roztoku a roztok byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku [5, 114].

Tabulka 6: Složení živného roztoku [5, 114].

| Zásobní roztok č. 1: | Hmotnostní |
|--|-------------------------|
| živiny | koncentrace |
| NH ₄ Cl | 1,5 g·l ⁻¹ |
| MgCl ₂ ·6 H ₂ O | 1,2 g·l ⁻¹ |
| CaCl ₂ ·2 H ₂ O | 1,8 g·l ⁻¹ |
| MgSO ₄ ·7 H ₂ O | 1,5 g·l ⁻¹ |
| K ₂ HPO ₄ | 0,16 g·l ⁻¹ |
| Zásobní roztok č. 2: | Hmotnostní |
| Fe-EDTA | koncentrace |
| FeCl ₃ ·6 H ₂ O | 80 mg·l ⁻¹ |
| Na ₂ EDTA·2 H ₂ O | 100 mg·l ⁻¹ |
| Zásobní roztok č. 3: | Hmotnostní |
| stopové prvky | koncentrace |
| H ₃ BO ₃ | 185 mg·l ⁻¹ |
| MnCl ₂ ·4 H ₂ O | 415 mg·l ⁻¹ |
| ZnCl ₂ | 3 mg·l ⁻¹ |
| CoCl ₂ ·6 H ₂ O | 1,5 mg·l ⁻¹ |
| CuCl ₂ ·2 H ₂ O | 0,01 mg·l ⁻¹ |
| Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O | 7 mg·l ⁻¹ |
| Zásobní roztok č. 4 | Hmotnostní |
| | koncentrace |
| NaHCO ₃ | 50 g·l ⁻¹ |

3.3.5. Předkultivace řasové kultury

Předkultivace řasové kultury probíhala za stejných podmínek jako u zkoušky. Na začátku předkultivace byl stanoven počet buněk N v 1 ml podle rovnice

$$N = \frac{\text{celkový počet buněk}}{\text{počet čtverců}} \cdot 250 \cdot 1000, \quad (2)$$

kde 250 je objem na 1 čtverec a 1000 je přepočet na 1 ml [5, 114].

Poté byl vypočítán potřebný objem inokula V_0 , jež byl přidáván k testovaným a kontrolním vzorkům na počátku testu akutní akvatické toxicity dle vztahu

$$V_0 = \frac{V \cdot c}{N}, \quad (3)$$

kde V je množství testovaného roztoku ($V = 100$ ml), c je požadována koncentrace řasové kultury na začátku testu ($c = 10000$ buněk \cdot ml $^{-1}$) a N je koncentrace inokulační kultury v 1 ml [5, 114].

3.3.6. Volba koncentrační řady a příprava testovaných vzorků

Optimální koncentrační řada se volí tak, aby jednu koncentraci měla blízkou hodnotě EC_{50} a koncentrace s nižší a vyšší odezvou byly symetricky rozmístěné kolem hodnoty EC_{50} [67]. V důsledku nedostatku informací v dosud publikovaných vědeckých studiích, nebylo možno se při volbě koncentrační řady inspirovat dříve provedenými testy toxicity. Z tohoto důvodu, byl rozsah koncentrací stanoven na základě výsledků předběžných orientačních testů, jež předcházely testu stanovujícího EC_{50} [5]. Pro nanokrystaly oxidů lanthanidů byly určeny následující koncentrační řady a ukázka připravené koncentrační řady je uvedena obr. 4

- Gd_2O_3 – 2,5 g \cdot l $^{-1}$, 2 g \cdot l $^{-1}$, 1,5 g \cdot l $^{-1}$, 1 g \cdot l $^{-1}$, 0,5 g \cdot l $^{-1}$,
- Sm_2O_3 – 2,5 g \cdot l $^{-1}$, 2 g \cdot l $^{-1}$, 1,5 g \cdot l $^{-1}$, 1 g \cdot l $^{-1}$, 0,5 g \cdot l $^{-1}$,
- Er_2O_3 – 1 g \cdot l $^{-1}$, 0,8 g \cdot l $^{-1}$, 0,6 g \cdot l $^{-1}$, 0,4 g \cdot l $^{-1}$, 0,2 g \cdot l $^{-1}$.



Obr. 4: Snímek ukázky vybrané koncentrační řady.

Roztoky nanokrystalických oxidů lanthanidů byly připraveny ředěním pomoci zásobního živného roztoku. Připravené výchozí roztoky nanokrystalů oxidů lanthanidů o nejvyšší koncentraci ($\text{Gd}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{Er}_2\text{O}_3 - 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) byly následně ředěny na zvolené koncentrace.

Z důvodu validity testu probíhaly vždy současně dva paralelní testy. Pokud hodnota pH testovaných vzorků nespádala do fyziologického rozmezí ($8,3 \pm 0,2$), byla upravena za pomoci hydroxidu sodného nebo kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [5, 114].

3.3.7. Měření a podmínky inkubace

Všechny testované a kontrolní vzorky v Erlenmayerových baňkách byly opatřeny zátkami z buničité vaty. Buničitá vata zabráňuje kontaminaci a umožňuje přístup oxidu uhličitého do baněk, který je nezbytný pro růst řasové kultury. Inkubace vzorků probíhala v kultivační komoře s kontinuálním osvětlením po dobu 24 hodin a při teplotě (23 ± 2) °C. Během celé doby inkubace byly Erlenmayerovy baňky se vzorky třepány při (125 ± 25) rpm. Testy akutní akvatické toxicity probíhaly po dobu (72 ± 2) hodin a na konci testů bylo změřeno pH všech testovaných vzorků [5, 114].

3.3.8. Vyhodnocení testu a určení hodnoty EC_{50}

Výpočet inhibice růstu I_i je založen na porovnání růstových rychlostí μ . Růstová rychlost řasové kultury v testovaných a kontrolních vzorcích byla počítána podle vztahu

$$\mu = \frac{\ln N_n - \ln N_0}{t_n}, \quad (4)$$

kde N_n je koncentrace kultury v 1 ml na konci testů, N_0 je koncentrace kultury v 1 ml na počátku testů a t_n je doba trvání testů uváděná ve dnech. Z určených hodnot růstových rychlostí μ pro každý testovaný a kontrolní vzorek byla vypočítána pro každou testovanou koncentraci inhibice I_i (popřípadě stimulace, pokud je $I_i < 0$) v procentech dle rovnice

$$I_i = \frac{(\mu_c - \mu_i) \cdot 100}{\mu_c}, \quad (5)$$

kde μ_i je růstová rychlost řasové kultury pro danou testovanou koncentraci c_i a μ_c je růstová rychlost řasové kultury pro kontrolu [5, 114].

Hodnota EC_{50} byla pro každý z paralelních testů stanovována zvlášť a výsledná hodnota byla průměrem těchto hodnot. Hodnota EC_{50} byla určena následovně:

- vyjádřily se koncentrace v logaritmických hodnotách (dekadický logaritmus), při kterých došlo k inhibici růstu I_i ;

- sestavila se tabulka hodnot inhibic růstu I_i proti odpovídajícím koncentracím c_i uvedených v logaritmických hodnotách;
- hodnoty uvedené v tabulce se vynesly do souřadnicového systému, v němž na ose x se nacházely testované koncentrace v logaritmických hodnotách $\log c_i$ a na ose y se nacházely inhibice růstu I_i ;
- metodou nejmenších čtverců byla získanými body proložena křivka;
- z průsečíku proložené křivky a 50 % inhibice se spustila kolmice na osu x a odečetla se hodnota $\log EC_{50}$;
- odlogaritmováním hodnoty $\log EC_{50}$ se získala hledaná hodnota EC_{50} [5, 114].

3.3.9. Kritéria validity testu toxicity

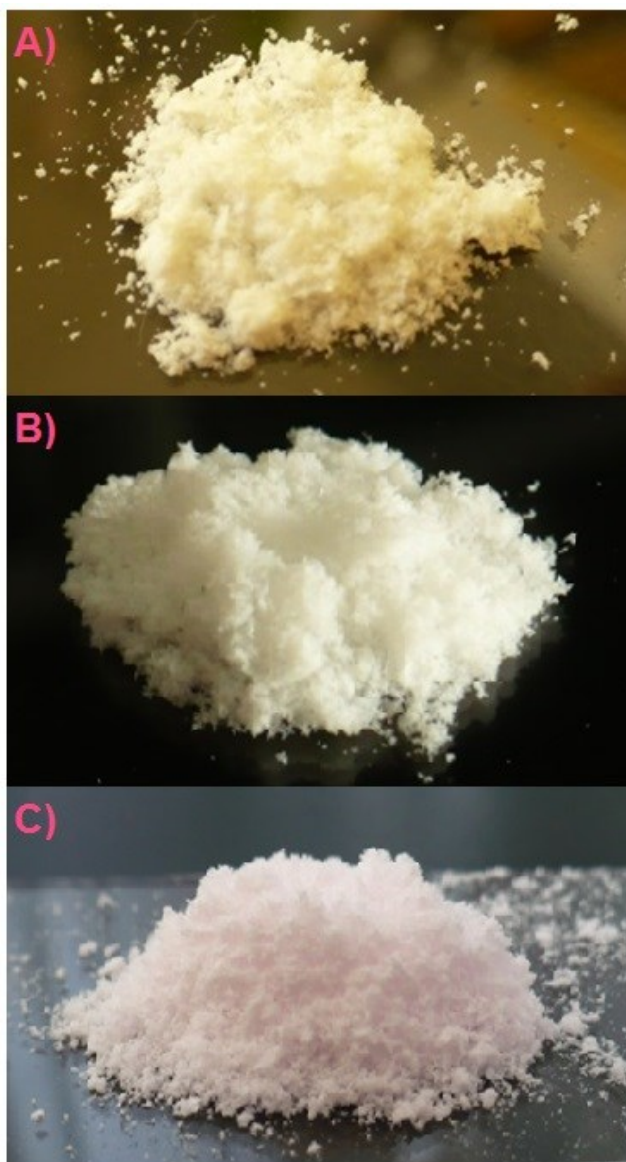
Výsledky testů jsou platné jen za předpokladu, že jsou splněna následující kritéria:

- variabilita výsledků by neměla přesáhnout 30 %;
- koncentrace buněk se u kontrolních vzorků po celé době trvání testů musí zvýšit minimálně 16 krát;
- hodnota pH se u všech testovaných vzorků nesměla změnit o více než 1,5 jednotky při porovnání naměřených hodnot pH na začátku a na konci testů [5, 114].

4. Výsledky a diskuze

4.1. Charakterizace testovaných materiálů

Termickým rozkladem vybraného komplexu byl připraven bílý prášek nanokrystalů Gd_2O_3 (obr. 5 A), bílý prášek nanokrystalů Sm_2O_3 (obr. 5 B) a světle růžový prášek nanokrystalů Er_2O_3 (obr. 5 C).



Obr. 5: Ilustrační fotografie produktů termické dekompozice. Prášek nanokrystalického A) Gd_2O_3 , B) Sm_2O_3 [112] a C) Er_2O_3 .

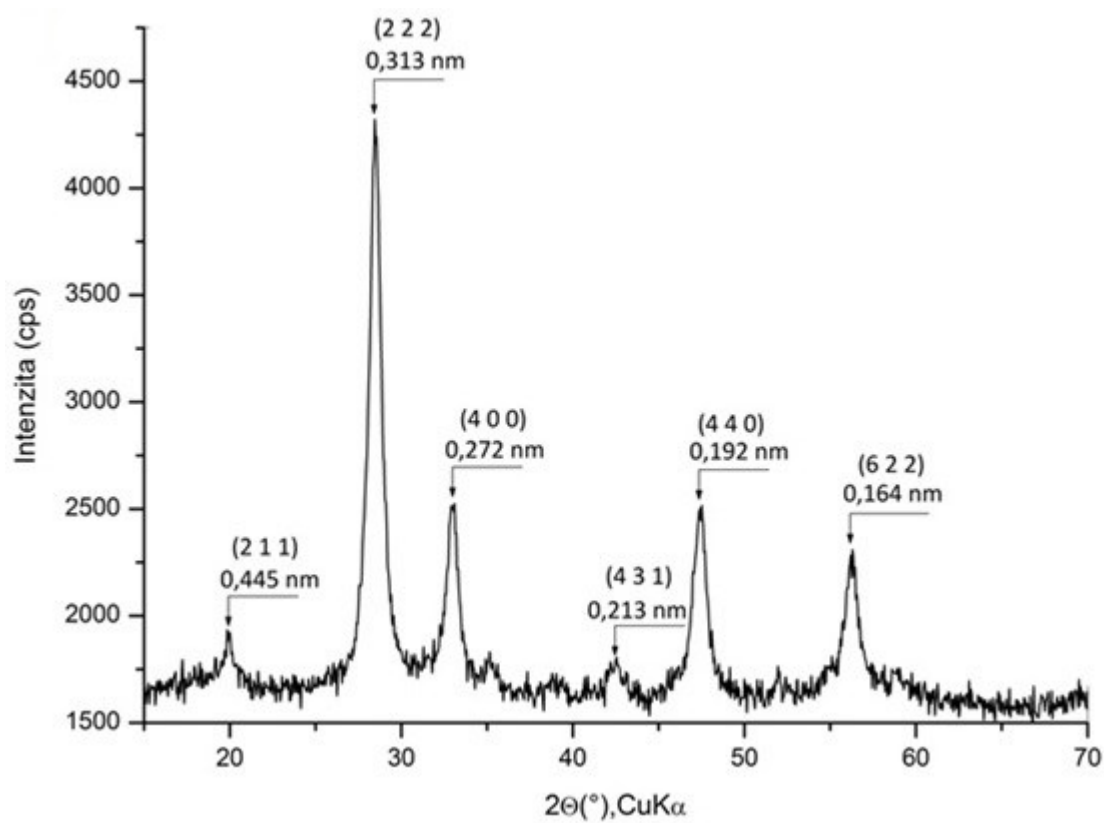
4.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza odhalila přítomnost daného oxidu lanthanidu s kubickou krystalovou strukturou, jako jediné fáze ve vzorku a to v závislosti na přítomnosti bazálních difrakcí. Byly zjištěny:

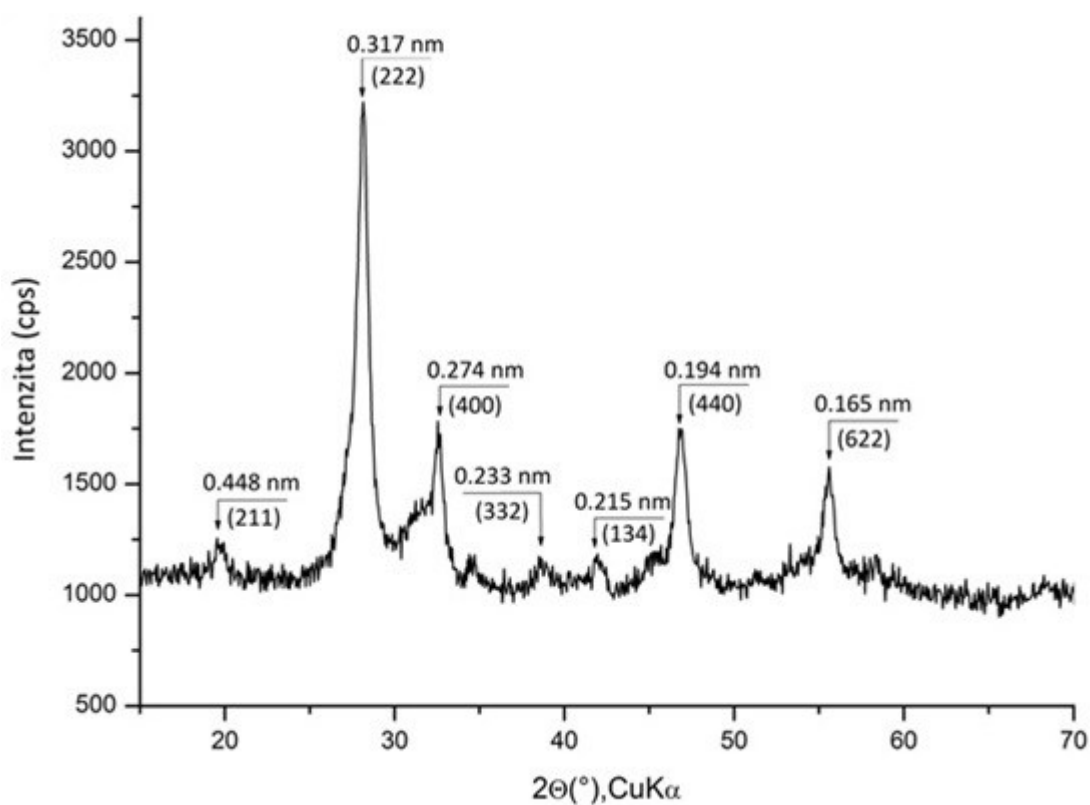
- čtyři hlavní reflexe Gd_2O_3 (obr. 6) při difrakčním úhlu $2\theta = 28,47^\circ$ ($d = 0,313 \text{ nm}$), $32,95^\circ$ ($d = 0,272 \text{ nm}$), $47,41^\circ$ ($d = 0,192 \text{ nm}$) a $56,19^\circ$ ($d = 0,164 \text{ nm}$), které odpovídají uvedeným krystalovým mřížkovým rovinám (222), (400), (440) a (622), v daném pořadí. Další dvě menší reflexe při $2\theta = 19,93^\circ$ ($d = 0,445 \text{ nm}$) a $42,47^\circ$ ($d = 0,213 \text{ nm}$), které byly přiřazeny rovinám (211) a (431), v daném pořadí.
- čtyři hlavní reflexe Sm_2O_3 (obr. 7) při difrakčním úhlu $2\theta = 28,16^\circ$ ($d = 0,317 \text{ nm}$), $32,65^\circ$ ($d = 0,274 \text{ nm}$), $46,85^\circ$ ($d = 0,194 \text{ nm}$) a $55,59^\circ$ ($d = 0,165 \text{ nm}$), které odpovídají uvedeným krystalovým mřížkovým rovinám (222), (400), (440) a (622), v daném pořadí. Další tři menší reflexe při $2\theta = 19,80^\circ$ ($d = 0,448 \text{ nm}$), $38,61^\circ$ ($d = 0,233 \text{ nm}$) a $41,87^\circ$ ($d = 0,215 \text{ nm}$), které byly přiřazeny rovinám (211), (332) a (134), v daném pořadí.
- čtyři hlavní reflexe Er_2O_3 (obr. 8) při difrakčním úhlu $2\theta = 29,19^\circ$ ($d = 0,306 \text{ nm}$), $33,82^\circ$ ($d = 0,265 \text{ nm}$), $48,66^\circ$ ($d = 0,187 \text{ nm}$) a $57,80^\circ$ ($d = 0,159 \text{ nm}$), které odpovídají uvedeným krystalovým mřížkovým rovinám (222), (400), (440) a (622), v daném pořadí. Další šest menších reflexí při $2\theta = 20,49^\circ$ ($d = 0,433 \text{ nm}$), $36,06^\circ$ ($d = 0,249 \text{ nm}$), $39,95^\circ$ ($d = 0,226 \text{ nm}$), $43,55^\circ$ ($d = 0,208 \text{ nm}$), $53,30^\circ$ ($d = 0,172 \text{ nm}$) a $60,64^\circ$ ($d = 0,152 \text{ nm}$), které byly přiřazeny rovinám (211), (411), (332), (413), (611) a (613), v daném pořadí.

Podle Scherrerovy rovnice byla stanovena velikost krystalitů u nejintenzivnější reflexe (222) pro:

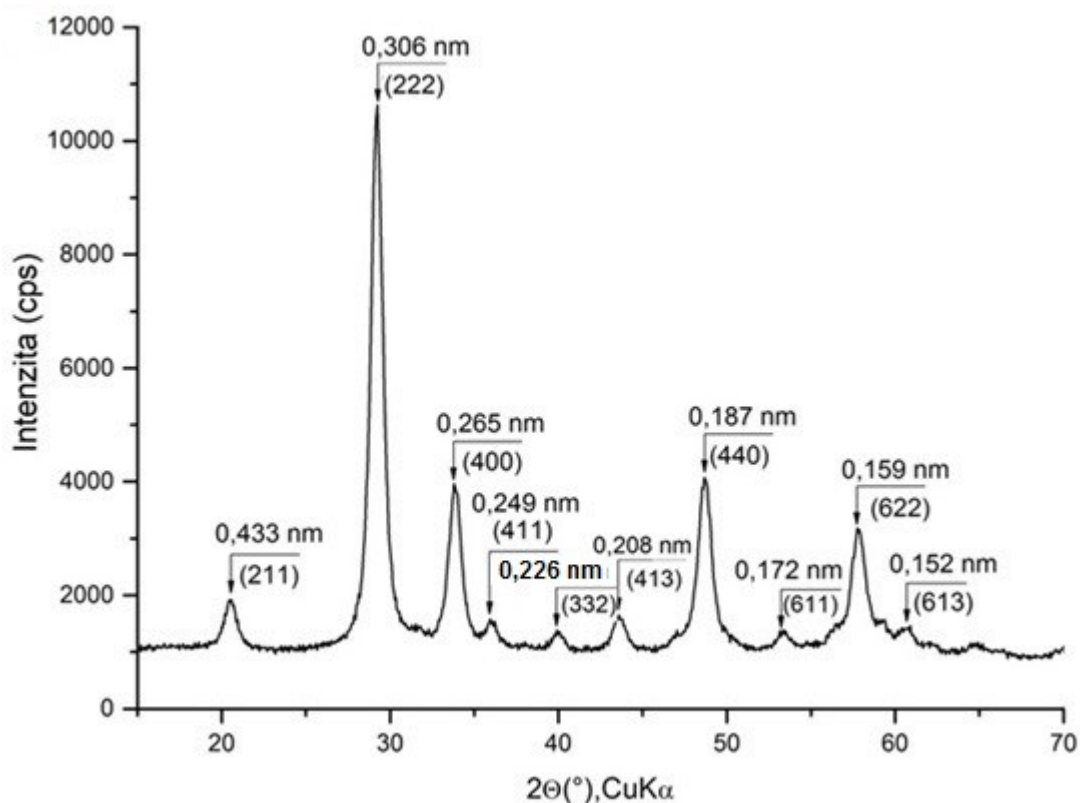
- Gd_2O_3 – 10 nm,
- Sm_2O_3 – 11 nm,
- Er_2O_3 – 10 nm.



Obr. 6: Difrakční záznam – Gd_2O_3 .



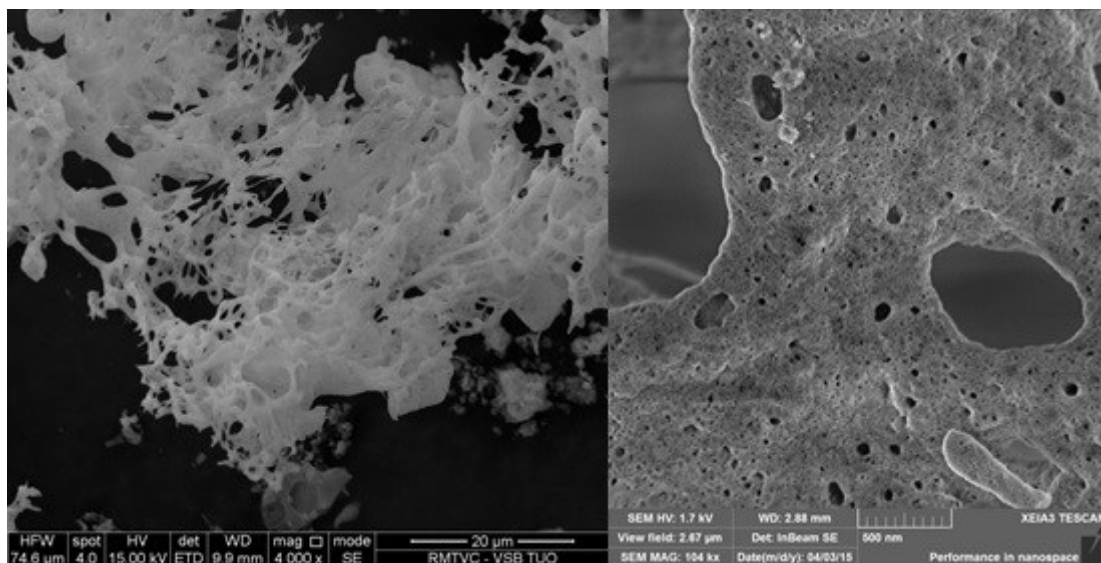
Obr. 7: Difrakční záznam – Sm_2O_3 [112].



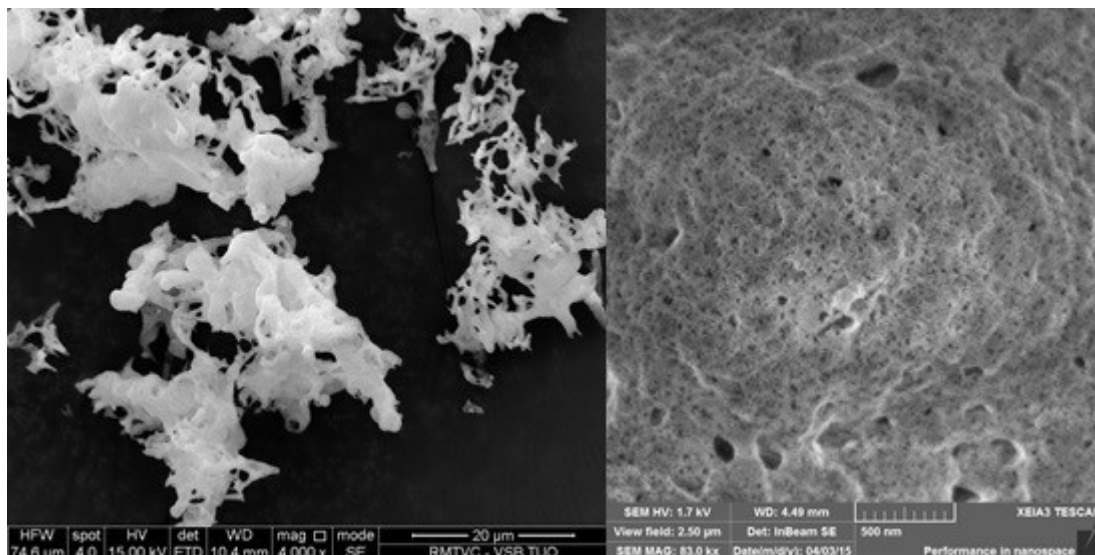
Obr. 8: Difrakční záznam – Er_2O_3 .

4.1.2. Skenovací elektronová mikroskopie a EDS analýza

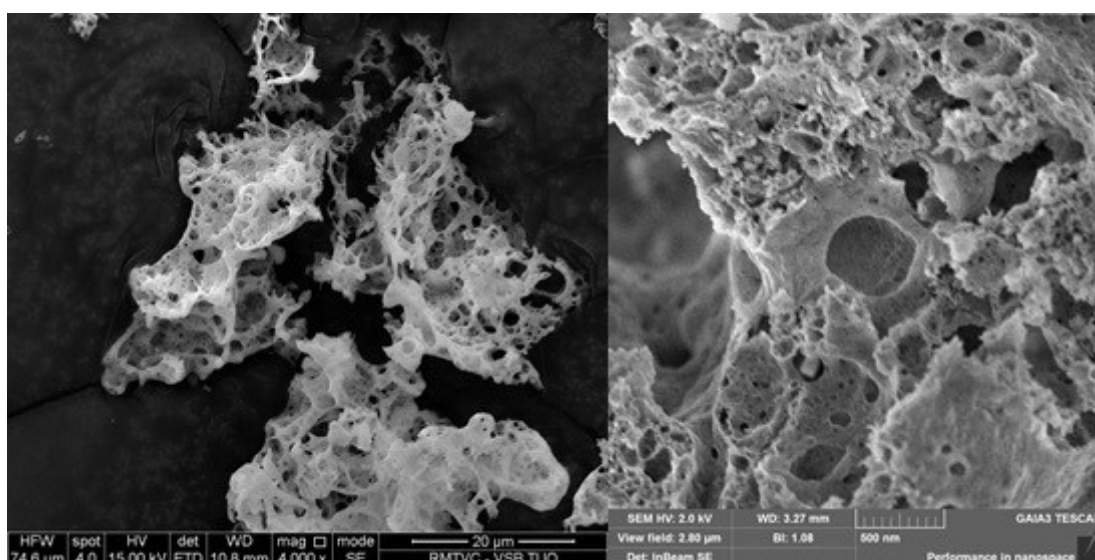
Z fotografií pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem (obr. 9 – 11) je patrné, že nanokrystaly oxidů lanthanidů tvoří shluky, jejichž vznik lze vysvětlit působením elektrostatických sil. Při menším zvětšení je možné pozorovat síťové uspořádání materiálu a při větším zvětšení se materiál jeví jako porézní pěna s meso- a makro-póry.



Obr. 9: SEM snímky Gd_2O_3 pořízené při různém zvětšení.

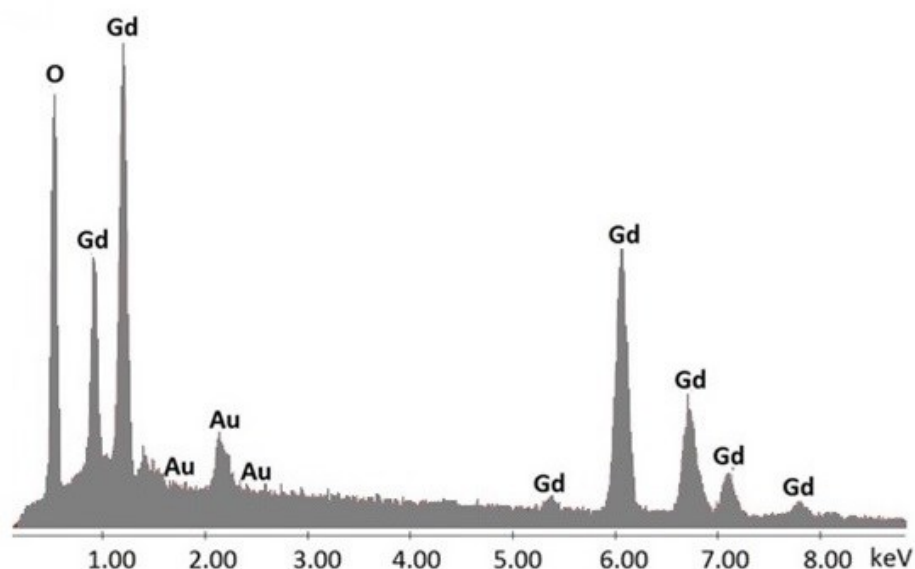


Obr. 10: SEM snímky Sm_2O_3 pořízené při různém zvětšení.

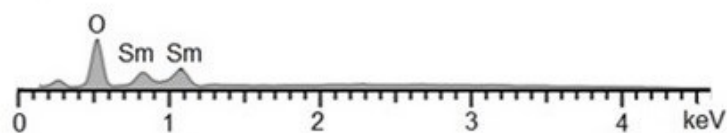


Obr. 11: SEM snímky Er_2O_3 pořízené při různém zvětšení.

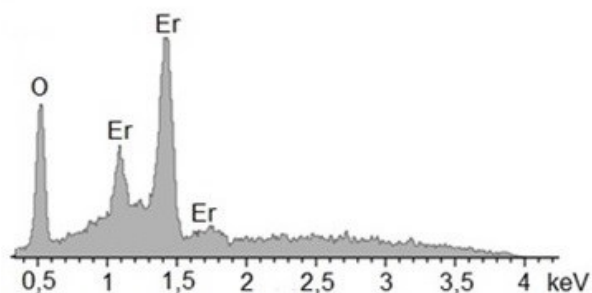
EDS analýza (obr. 12 – 14) potvrdila v jednotlivých vzorcích přítomnost gadolinia, samaria, erbia a kyslíku. Zlato nacházející se v EDS záznamu nanokrystalického Gd_2O_3 (obr. 12) pochází z naprášení vzorku.



Obr. 12: EDS záznam analyzovaného vzorku Gd_2O_3 .



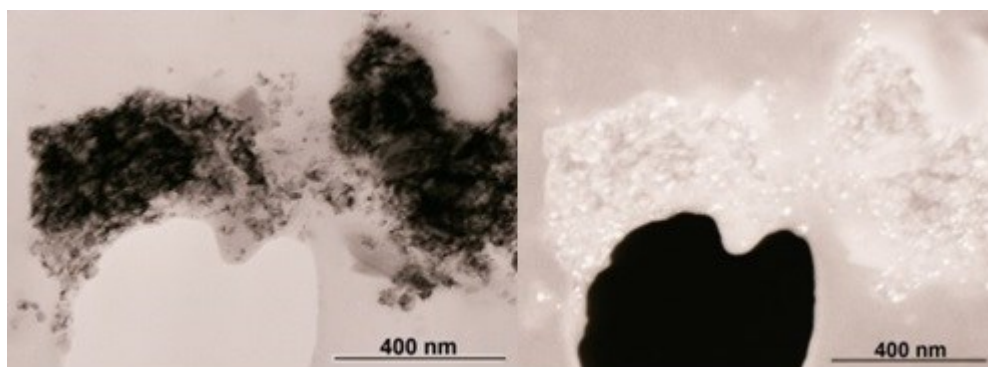
Obr. 13: EDS záznam analyzovaného vzorku Sm_2O_3 [112].



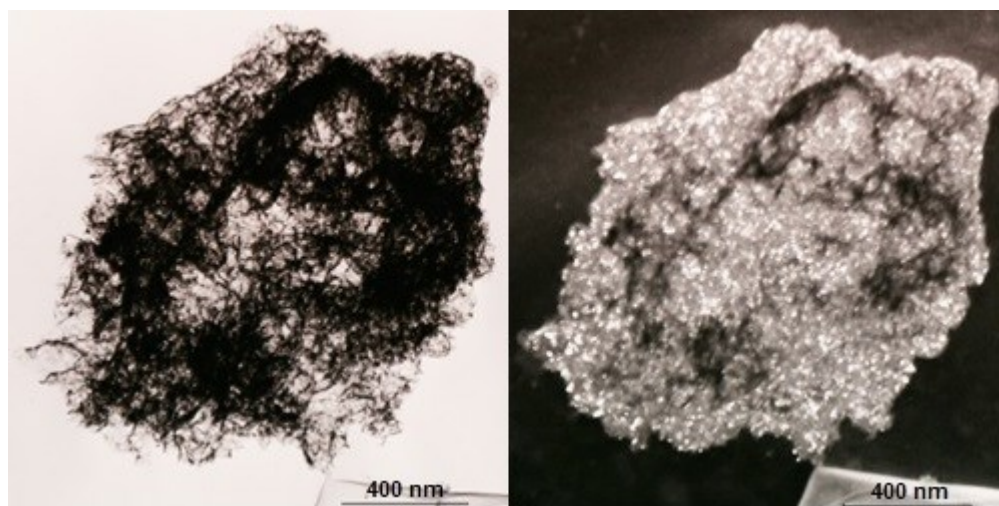
Obr. 14: EDS záznam analyzovaného vzorku Er_2O_3 .

4.1.3. Transmisní elektronová mikroskopie

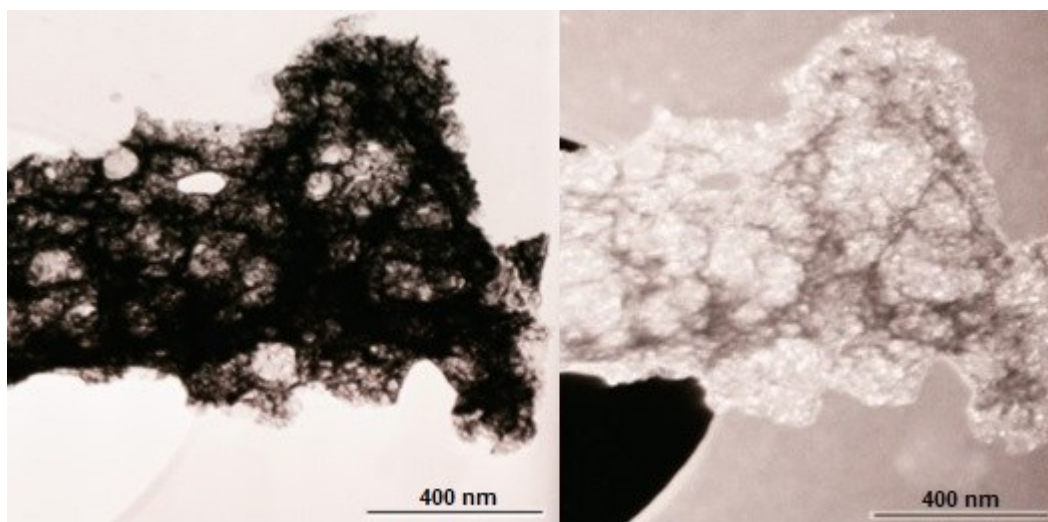
Ze snímků pořízených na transmisním elektronovém mikroskopu (obr. 15 – 17) ve světlém poli lze vidět síťovou morfologii vzorku, přičemž na snímcích pořízených v tmavém poli lze pozorovat jednotlivé krystalky, jak se shlukují a tvoří aglomeráty v důsledku působení elektrostatických sil.



Obr. 15: TEM snímky připraveného vzorku Gd_2O_3 (vlevo – BF, vpravo - DF).

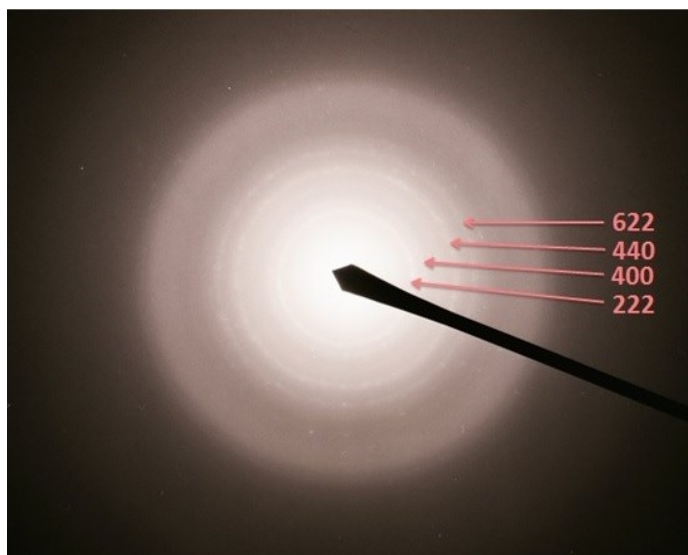


Obr. 16: TEM snímky připraveného vzorku Sm_2O_3 (vlevo – BF, vpravo - DF).

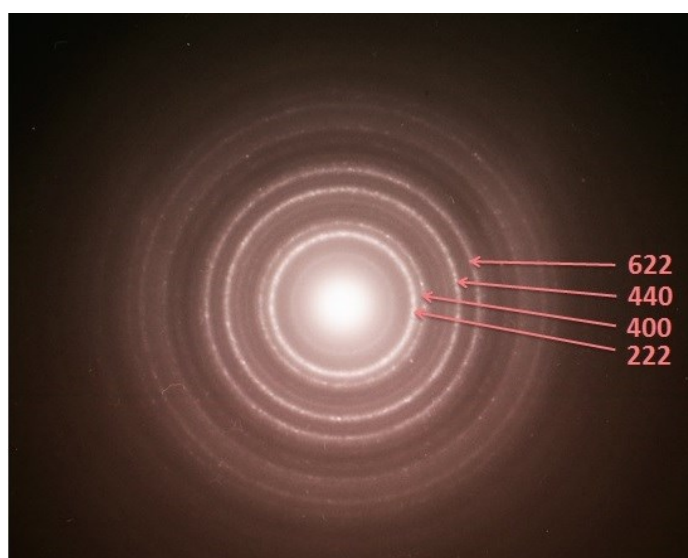


Obr. 17: TEM snímky připraveného vzorku Er_2O_3 (vlevo – BF, vpravo - DF).

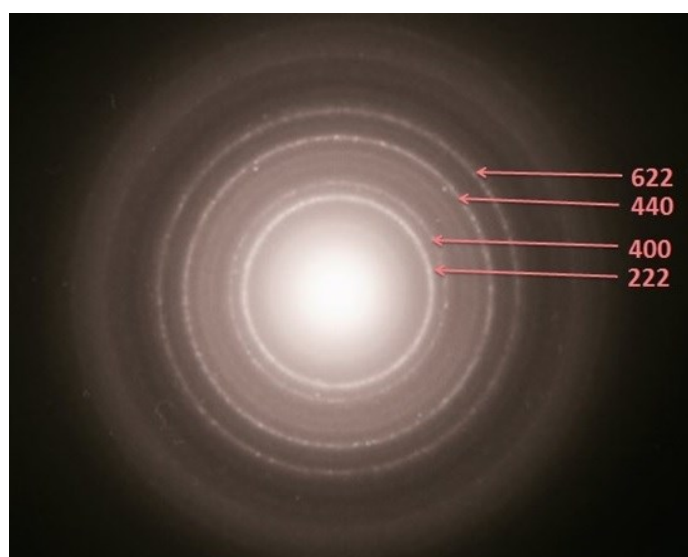
Z elektronové difrakce jednotlivých vzorků (obr. 18 – 20) je patrné, že všechny oindexované krystalografické roviny se plně shodují s výsledky z rentgenové difrakční analýzy.



Obr. 18: Záznam elektronové difrakce – Gd_2O_3 .



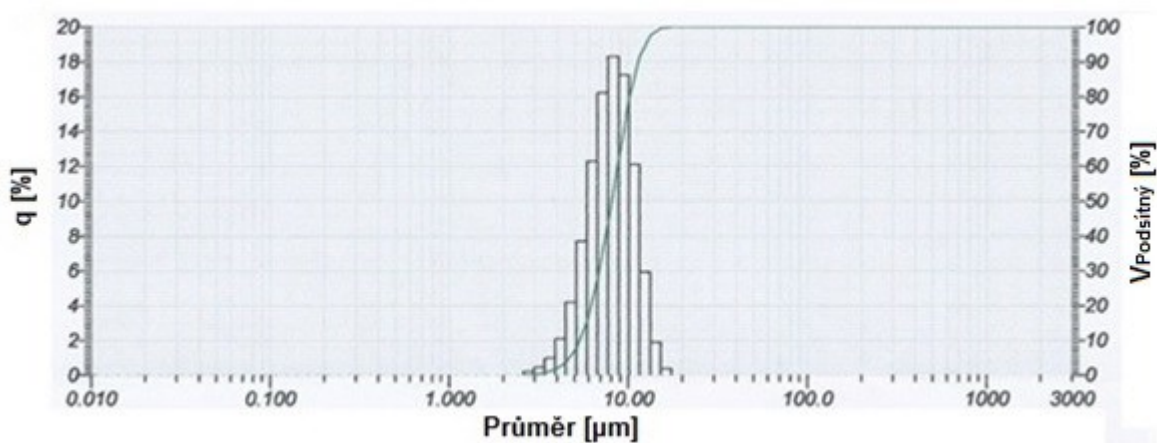
Obr. 19: Záznam elektronové difrakce – Sm_2O_3 .



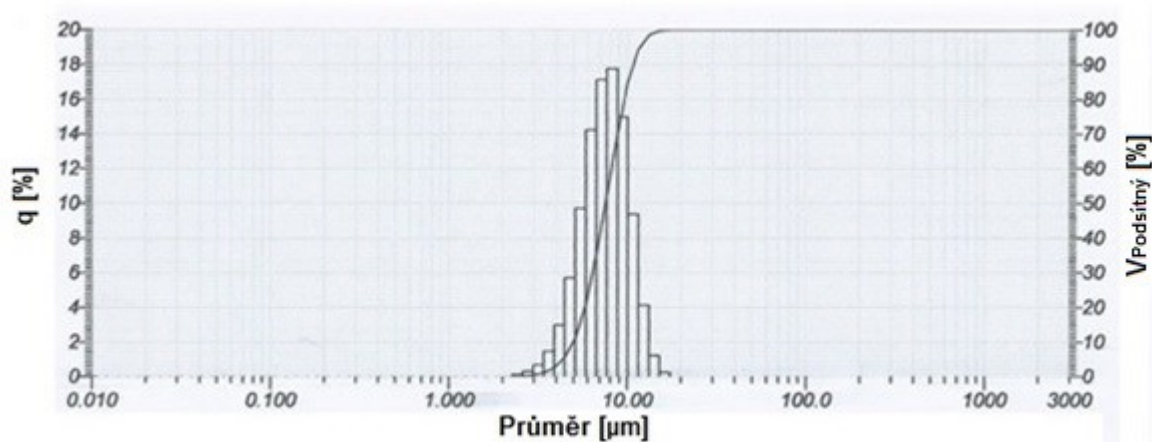
Obr. 20: Záznam elektronové difrakce – Er_2O_3 .

4.1.4. Analýza distribuce velikosti částic

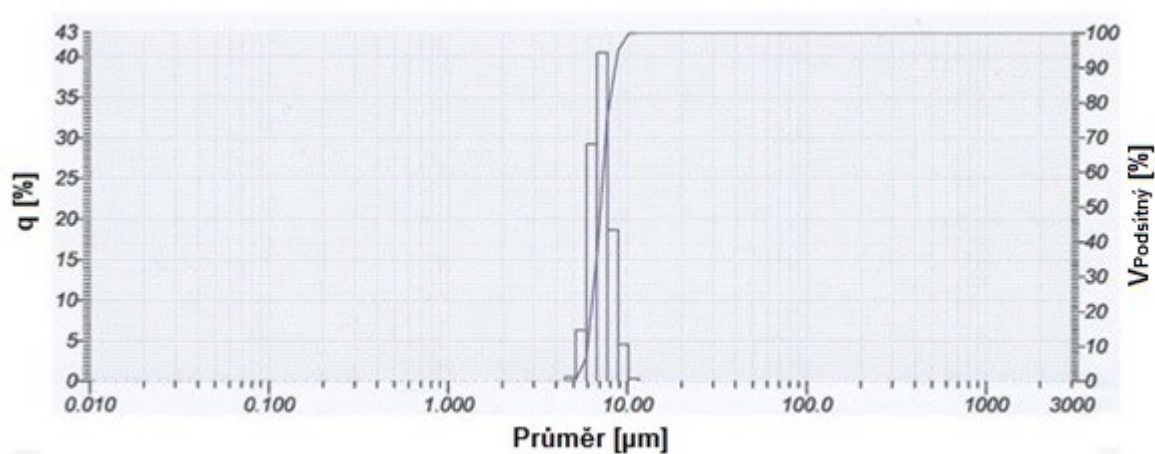
Připravené nanokrystalické oxidy lanthanidů byly charakterizovány pomocí analyzátoru velikosti částic. Jednotlivé výstupy jsou uvedeny na obr. 21 – 23 a v tabulce 7.



Obr. 21: Výstup z analýzy distribuce velikosti částic pro Gd_2O_3 .



Obr. 22: Výstup z analýzy distribuce velikosti částic pro Sm_2O_3 .



Obr. 23: Výstup z analýzy distribuce velikosti částic pro Er_2O_3 .

Tabulka 7: Tabulka získaných hodnot z analýzy distribuce velikosti částic.

| Vzorek | $d_{50}[\mu\text{m}]$ | $d_{43} [\mu\text{m}]$ | $d_m [\mu\text{m}]$ | „span“ |
|------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------|
| Gd₂O₃ | 8,04 | 8,21 | 8,27 | 0,75 |
| Sm₂O₃ | 7,56 | 7,75 | 8,17 | 0,78 |
| Er₂O₃ | 7,04 | 7,11 | 7,07 | 0,36 |

Z profilů kumulativních a distribučních křivek analyzovaných částic (v tomto případě aglomerovaných nanokrystalů) pro jednotlivé vzorky (viz obr. 21 – 23) je možné pozorovat, modální homogenní distribuční rozdělení částic. Oproti ostatním oxidům, vykazuje nanokrystalický Er₂O₃ mnohem užší distribuční rozdělení. Distribuční rozdělení částic nanokrystalického Gd₂O₃ a Sm₂O₃ je velmi podobné.

Pro vyhodnocení velikosti částic byly využity průměrné hodnoty d_{50} , d_{43} , a d_m , které jsou uvedeny v tabulce 7. Všechny hodnoty velikostí částic (d_{50} , d_{43} , a d_m) jsou si blízké a pohybují se v rozmezí 7,04 – 8,27 μm . Hodnoty „span“ vyjadřují přesnost měření homogenní distribuce modálního charakteru s Gaussovým rozdělením a pohybují se v rozmezí 0,36 – 0,78.

4.2. Akutní akvatická toxicita nanokrystalických oxidů lanthanidů

V tabulce 8 – 10 jsou uvedeny naměřené hodnoty pH testovaných vzorků před jejich naočkováním vybranou řasovou kulturou na začátku testu toxicity a naměřené hodnoty pH po skončení testu toxicity. V tabulce 10, nejsou uvedeny hodnoty pH pro řasovou kulturu *Raphidocelis subcapitata*, protože nebylo možné testy toxicity vyhodnotit, i když byla provedena série různých testů, ale vždy s odlišnými výsledky. Z naměřených hodnot pH je zřejmé, že se u všech vzorků jeho hodnota nezměnila o více než 1,5 jednotky, což je jedním z parametrů validity testu toxicity.

Tabulka 8: Tabulka naměřených hodnot pH pro Gd₂O₃.

| Koncentrace Gd ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | Číslo testu | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | | | <i>Raphidocelis subcapitata</i> | | |
|--|----------------|--------------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|
| | | pH (počátek testu) | pH (koniec testu) | Rozdíl pH | pH (počátek testu) | pH (koniec testu) | Rozdíl pH |
| 2,5 | 1. | 8,29 | 7,64 | 0,65 | 8,31 | 7,39 | 0,92 |
| | 2. | 8,24 | 7,71 | 0,53 | 8,32 | 7,29 | 1,03 |
| 2,0 | 1. | 8,20 | 7,68 | 0,52 | 8,46 | 7,32 | 1,14 |
| | 2. | 8,18 | 7,60 | 0,58 | 8,39 | 7,37 | 1,02 |
| 1,5 | 1. | 8,25 | 7,65 | 0,60 | 8,32 | 7,26 | 1,06 |
| | 2. | 8,23 | 7,60 | 0,63 | 8,31 | 7,23 | 1,08 |
| 1,0 | 1. | 8,18 | 7,45 | 0,73 | 8,22 | 7,76 | 0,46 |
| | 2. | 8,20 | 7,53 | 0,67 | 8,43 | 7,71 | 0,72 |
| 0,5 | 1. | 8,18 | 7,82 | 0,36 | 8,24 | 7,86 | 0,38 |
| | 2. | 8,17 | 7,72 | 0,45 | 8,47 | 7,92 | 0,55 |

Tabulka 9: Tabulka naměřených hodnot pH pro Sm₂O₃.

| Koncentrace Sm ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | Číslo testu | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | | | <i>Raphidocelis subcapitata</i> | | |
|--|----------------|--------------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|
| | | pH (počátek testu) | pH (koniec testu) | Rozdíl pH | pH (počátek testu) | pH (koniec testu) | Rozdíl pH |
| 2,5 | 1. | 8,40 | 9,22 | -0,82 | 8,29 | 9,09 | -0,80 |
| | 2. | 8,15 | 9,07 | -0,92 | 8,30 | 9,05 | -0,75 |
| 2,0 | 1. | 8,44 | 8,89 | -0,45 | 8,41 | 8,78 | -0,37 |
| | 2. | 8,34 | 8,51 | -0,17 | 8,37 | 8,28 | 0,09 |
| 1,5 | 1. | 8,28 | 8,39 | -0,11 | 8,32 | 8,18 | 0,14 |
| | 2. | 8,39 | 8,09 | 0,3 | 8,38 | 7,86 | 0,52 |
| 1,0 | 1. | 8,29 | 7,66 | 0,63 | 8,36 | 7,68 | 0,68 |
| | 2. | 8,43 | 7,54 | 0,89 | 8,41 | 7,54 | 0,87 |
| 0,5 | 1. | 8,37 | 7,67 | 0,7 | 8,45 | 7,75 | 0,70 |
| | 2. | 8,39 | 7,42 | 0,97 | 8,34 | 7,63 | 0,71 |

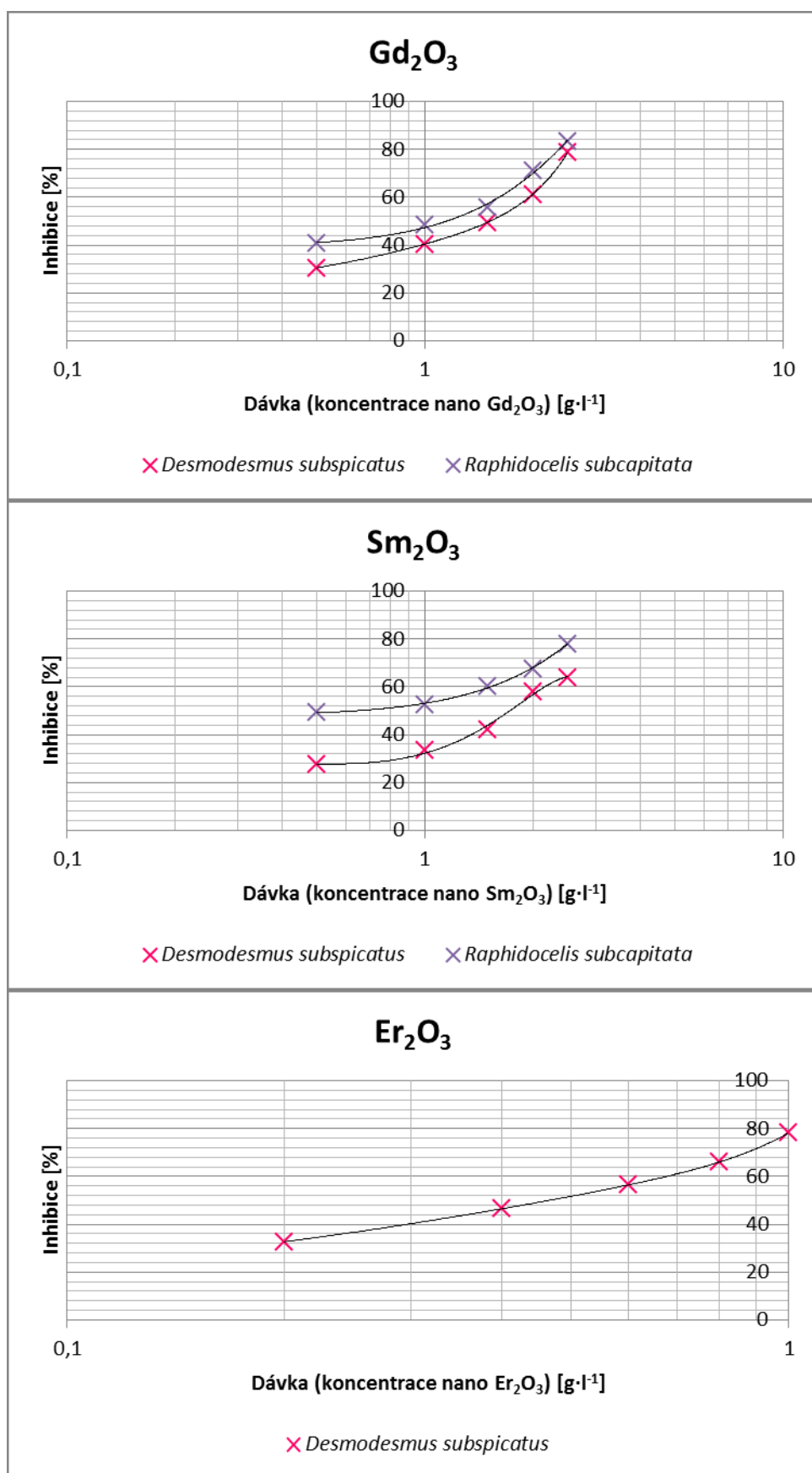
Tabulka 10: Tabulka naměřených hodnot pH pro Er₂O₃.

| Koncentrace Er ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | Číslo testu | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | | | <i>Raphidocelis subcapitata</i> | | |
|--|----------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------|--------------|
| | | pH (počátek testu) | pH (konc testu) | Rozdíl pH | pH (počátek testu) | pH (konc testu) | Rozdíl pH |
| 1,0 | 1. | 8,23 | 7,62 | 0,61 | - | - | - |
| | 2. | 8,23 | 7,62 | 0,61 | - | - | - |
| 0,8 | 1. | 8,21 | 7,64 | 0,57 | - | - | - |
| | 2. | 8,25 | 7,66 | 0,59 | - | - | - |
| 0,6 | 1. | 8,17 | 7,65 | 0,52 | - | - | - |
| | 2. | 8,18 | 7,65 | 0,53 | - | - | - |
| 0,4 | 1. | 8,27 | 7,76 | 0,51 | - | - | - |
| | 2. | 8,22 | 7,71 | 0,51 | - | - | - |
| 0,2 | 1. | 8,21 | 7,77 | 0,44 | - | - | - |
| | 2. | 8,36 | 7,78 | 0,58 | - | - | - |

Získaná data inhibice růstu pro danou biomasu a pro zvolené koncentrace jednotlivých oxidů lanthanidů jsou uvedena v tabulce 11. Z těchto získaných dat byla stanovována experimentální hodnota parametru efektivní koncentrace toxicity EC₅₀ pro danou biomasu a daný nanokrystalický oxid lanthanidu. Jednotlivé parametry EC₅₀ byly odečteny z křivek závislosti inhibice růstu biomasy v % na koncentraci vzorku, které jsou znázorněny na obr. 24. Stanovené hodnoty parametrů EC₅₀ jsou shrnuty v tabulce 12.

Tabulka 11: Hodnoty inhibice růstu pro danou biomasu a daný oxid lanthanidu.

| Koncentrace Gd ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | <i>I_i</i> [%] | |
|--|--------------------------------|---------------------------------|
| | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | <i>Raphidocelis subcapitata</i> |
| 2,5 | 78,60 | 83,45 |
| 2,0 | 61,32 | 71,08 |
| 1,5 | 49,54 | 55,73 |
| 1,0 | 40,47 | 48,45 |
| 0,5 | 30,49 | 40,73 |
| Koncentrace Sm ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | <i>I_i</i> [%] | |
| | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | <i>Raphidocelis subcapitata</i> |
| 2,5 | 63,91 | 78,05 |
| 2,0 | 58,13 | 67,61 |
| 1,5 | 41,95 | 60,30 |
| 1,0 | 33,64 | 52,66 |
| 0,5 | 27,46 | 49,23 |
| Koncentrace Er ₂ O ₃ [g·l ⁻¹] | <i>I_i</i> [%] | |
| | <i>Desmodesmus subspicatus</i> | <i>Raphidocelis subcapitata</i> |
| 1,0 | 78,20 | - |
| 0,8 | 65,91 | - |
| 0,6 | 56,50 | - |
| 0,4 | 46,43 | - |
| 0,2 | 32,70 | - |



Obr. 24: Křivky inhibice růstu biomasy pro Gd₂O₃, Sm₂O₃ a Er₂O₃.

Tabulka 12: Tabulka hodnot stanovených parametrů EC_{50} .

| | $EC_{50} [g \cdot l^{-1}]$ | | |
|---------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|
| | Gd_2O_3 | Sm_2O_3 | Er_2O_3 |
| <i>Desmodesmus subspicatus</i> | 1,52 | 1,73 | 0,47 |
| <i>Raphidocelis subcapitata</i> | 1,15 | 0,65 | - |

Z uvedených výsledků parametrů EC_{50} lze vyvodit, že pro sladkovodní zelenou řasu *Desmodesmus subspicatus* byly pro každý z oxidů stanoveny vyšší hodnoty parametru EC_{50} než pro řasu *Raphidocelis subcapitata*. Ze stanovených parametrů EC_{50} pro jednotlivé oxidy lanthanidů, lze konstatovat, že sladkovodní zelená řasa *Raphidocelis subcapitata* je citlivější vůči působení nanokrystalů oxidů lanthanidů než řasa *Desmodesmus subspicatus*. Dále lze vidět, že nejtoxičtějším oxidem je nanokrystalický Er_2O_3 . Nepodařilo se však určit parametr EC_{50} vůči řase *Raphidocelis subcapitata*, ačkoliv byla provedena série různých testů pro různé koncentrační řady, ale po každé s odlišnými výsledky, v nichž parametr EC_{50} nebyl nalezen. Pravděpodobným důvodem je skutečnost, že tato řasová kultura je velmi citlivá na změnu okolních podmínek. Zároveň je třeba brát v potaz i skutečnost, že se jedná o živý organismus. Druhým nejtoxičtějším oxidem lanthanidu je Sm_2O_3 . Nejméně toxickým oxidem je Gd_2O_3 a z tohoto hlediska je využití toto oxidu lanthanidu pro různé aplikace nejbezpečnější.

5. Závěr

Nanokrystalické oxidy lanthanidů (nano Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) byly připraveny metodou tepelného rozkladu komplexu, tvořeného z vybrané výchozí soli lanthanidu a glycinu o koncentraci $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Rozklad komplexů byl pozorován při teplotě $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$. Vzniklé ultra-jemné prášky (Gd_2O_3 , Sm_2O_3 – bílý prášek, Er_2O_3 – růžový prášek) byly charakterizovány práškovou rentgenovou difrakcí, analýzou distribuce velikosti částic, transmisní elektronovou mikroskopií a skenovací elektronovou mikroskopií doprovázenou EDS analýzou.

Prášková rentgenová difrakce potvrdila, že tepelným rozkladem vybraných komplexů lanthanidů, se podařilo připravit oxid gadolinitý, samaritý a erbitý. Velikost krystalitů byla stanovena pro Gd_2O_3 10 nm, pro Sm_2O_3 11 nm a pro Er_2O_3 10 nm. A dále také elektronová difrakce, pozorována v transmisním elektronovém mikroskopu, korespondovala s výsledky z rentgenové difrakční analýzy, kdy bylo potvrzeno fázové složení připravených nanomateriálů. Prvkové složení produktu bylo potvrzeno pomocí EDS analýzy. Analýza distribuce velikosti částic (v tomto případě aglomerovaných nanokrystalů) odhalila, že všechny hodnoty velikostí částic (d_{50} , d_{43} , a d_m) jednotlivých vzorků jsou si blízké a pohybují se v rozmezí $7,04 - 8,27 \mu\text{m}$, přičemž nejužší homogenní distribuční rozložení částic se nachází ve vzorku Er_2O_3 . Z dat elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že nanokrystal oxidů lanthanidů tvoří shluky, jejichž vznik lze vysvětlit působením elektrostatických sil. Kromě toho bylo pozorováno, že ve vzorcích oxidů se nacházejí nesférické objekty a jedná se o porézní nanostrukturovaný krystalický materiál s mezo- a makro-póry.

Touto ekonomicky nenáročnou a jednoduše proveditelnou metodou mohou být připravené prášky využity pro řadu aplikací. Proto v současné době, zvýšená produkce a využití nanokrystalů a nanočástic pro různé průmyslové aplikace může vyvolávat otázky a obavy o jejich nežádoucím vlivu na různé organismy a celkově tak na životní prostředí. V důsledku toho byla v diplomové práci studována akutní akvatická toxicita připravených vybraných nanokrystalických oxidů lanthanidů na sladkovodních zelených řasách *Desmodesmus subspicatus* a *Raphidocelis subcapitata*.

Z testů akutní akvatické toxicity bylo zjištěno, že 50 % inhibici řasové kultury:

- *Desmodesmus subspicatus* způsobí koncentrace $1,52 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Gd_2O_3 , $1,73 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Sm_2O_3 a $0,47 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Er_2O_3 .

- *Raphidocelis subcapitata* způsobí koncentrace $1,15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Gd_2O_3 a $0,65 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Sm_2O_3 . Parametr EC_{50} se pro Er_2O_3 nepodařilo určit, ačkoliv byla provedena série různých testů pro různé koncentrační řady, ale po každé s odlišnými výsledky, v nichž parametr EC_{50} nebyl nalezen.

Z dosažených výsledků je patrné, že sladkovodní zelená řasa *Raphidocelis subcapitata* je citlivější vůči působení nanokrystalů oxidů lanthanidů než řasa *Desmodesmus subspicatus* a nejtoxictější oxidem je nanokrystalický Er_2O_3 . Naopak nejméně toxickým oxidem je Gd_2O_3 , jehož využití z tohoto hlediska pro různé aplikace je nejbezpečnější.

Z doposud publikovaných studií je patrná snaha o zkoumání toxických účinků lanthanidů, avšak existuje nestejnorodost v dosavadních výsledcích. Často se také jedná o studie testů toxicity, které navzájem nelze srovnávat, vzhledem k jejich rozdílným experimentálním podmínkám a detekčním organismům. Obzvlášť nebyla nalezena žádná studie zabývající se toxickým působením oxidů lanthanidů vůči sladkovodním zeleným řasám *Desmodesmus subspicatus* a *Raphidocelis subcapitata* a z tohoto důvodu není možné výsledky dosažené v této práci absolutně srovnávat.

Nicméně některé publikační práce dokazují, že se snižující se velikostí částic, vzrůstá jejich toxicita a následující faktory ovlivňující toxicitu souvisí s velikostí částic. Mezi tyto faktory se řadí agregace částic, která je ovlivňována iontovou silou, množstvím organických látek, koncentrací daných látek, jejich hodnotou pH a teplotou. Poté pak toxicitu ovlivňuje způsob přípravy toxikantu, tzn. výchozí prekursor, míchání, sonifikace, přidavek dispergačních látek apod. Přítomnost osvětlení neboli míra a druh světelných paprsků má vliv na míru toxicity u fotosenzitivních látek. Důležitým faktorem ovlivňujícím toxicitu materiálu je testovaný organismus, protože stejný toxikant reaguje na každý organismus jiným způsobem [70, 100].

Z výše uvedeného vyplývá, že při testech toxicity nanomateriálů je velmi důležité hodnocení jejich fyzikálně chemických vlastností a důležitým faktorem je také provedení testů toxicity na různých detekčních organismech. Je proto zřejmé, že pro rozhodnutí zda je nanomateriál slabě nebo vysoce toxický a o jeho nežádoucích vlivech na zdraví lidí a obecně životní prostředí je zapotřebí i jiných toxikologických testů a monitorování a také je důležité hlouběji propracovat metodiku hodnocení toxicity nanomateriálů, která je v současné době nedostačující.

Reference

- [1] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Vyd. 1. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006, 158 s. ISBN 80-248-1210-X.
- [2] KUBÍNEK, Roman a Vendula STRÁNSKÁ. *Úvod do problematiky nanotechnologií*. Olomouc. Dostupné také z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [3] GÓMEZ-RIVERA, Francisco, James FIELD, Dustin BROWN a Reyes SIERRA-ALVAREZ. Fate of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment. *Bioresource Technology*. 2012, **108**, 300-304. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.12.113. ISSN 09608524. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411018931>.
- [4] TSUZUKI, T., E. PIRAULT a P. MCCORMICK. Mechanochemical synthesis of gadolinium oxide nanoparticles. *Nanostructured Materials*. 1999, **11**(1), 125-131. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00025-2. ISSN 09659773. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0965977399000252>.
- [5] KUZNÍKOVÁ, Lubomíra. *Akutní akvatická toxicita nanočástic vybraných oxidů lanthanidů pro sladkovodní zelené řasy*. Ostrava, 2014. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D..
- [6] PAGANO, Giovanni, Marco GUIDA, Franca TOMMASI a Rahime ORAL. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015, **115**, 40-48. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.01.030. ISSN 01476513. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651315000408>.
- [7] LEŠKO, Juraj, Jan TRŽIL a Roman ŠTARHA. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 1999, 254 s. ISBN 80-707-8692-2.

- [8] JURŠÍK, František. *Anorganická chemie kovů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- [9] LUKEŠ, Ivan. *Systematická anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2009, 233 s. ISBN 978-80-246-1614-8.
- [10] KAMENÍČEK, Jiří, Zdeněk ŠINDELÁŘ, Richard PASTOREK a František KAŠPÁREK. *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009, 316 s. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [11] HOUSECROFT, Catherine a Alan SHARPE. *Anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 1119 s. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [12] MUCCILLO, E., R. ROCHA, S. TADOKORO, J. REY, R. MUCCILLO a M. STEIL. Electrical Conductivity of CeO₂ Prepared from Nanosized Powders. *Journal of Electroceramics*. 2004, **13**(1-3), 609-612. DOI: 10.1007/s10832-004-5166-z. ISSN 1385-3449. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10832-004-5166-z>.
- [13] TSAI, Ming-Shyong. Powder synthesis of nano grade cerium oxide via homogenous precipitation and its polishing performance. *Materials Science and Engineering: B*. 2004, **110**(2), 132-134. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.11.024. ISSN 09215107. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510703006640>.
- [14] KAMRUDDIN, M., P. AJIKUMAR, R. NITHYA, A. TYAGI a Baldev RAJ. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. *Scripta Materialia*. 2004, **50**(4), 417-422. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.11.010. ISSN 13596462. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646203007309>.
- [15] DA SILVA, Mauro, Flávio DE SOUZA CARVALHO, Tereza DA SILVA MARTINS, Márcia DE ABREU FANTINI a Paulo ISOLANI. The role of citrate precursors on the morphology of lanthanide oxides obtained by thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010, **99**(2), 385-390. DOI: 10.1007/s10973-009-0380-1. ISSN 1388-6150.

Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0380-1>.

- [16] PUROHIT, R., B. SHARMA, K. PILLAI a A. TYAGI. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*. 2001, **36**(15), 2711-2721. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00762-0. ISSN 00255408. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540801007620>.
- [17] LEE, Joon-Sung, Jin-Seok LEE a Sung-Churl CHOI. Synthesis of nano-sized ceria powders by two-emulsion method using sodium hydroxide. *Materials Letters*. 2005, **59**(2-3), 395-398. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.09.033. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X04007372>.
- [18] ZHANG, J., X. JU, Z. WU, T. LIU, T. HU, Y. XIE a Z. ZHANG. Structural Characteristics of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by the Microemulsion Method. *Chemistry of Materials*. 2001, **13**(11), 4192-4197. DOI: 10.1021/cm010235p. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm010235p>.
- [19] MASUI, T., H. HIRAI, N. IMANAKA, G. ADACHI, T. SAKATA a H. MORI. Synthesis of cerium oxide nanoparticles by hydrothermal crystallization with citric acid. *Journal of Materials Science Letters*. 2002, **21**(6), 489-491. DOI: 10.1023/A:1015342925372. ISSN 02618028. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1015342925372>.
- [20] FARRUKH, M., P. TAN a R. ADNAN. Influence of reaction parameters on the synthesis of surfactant-assisted tin oxide nanoparticles. *Turkish Journal of Chemistry*. 2012, **36**(2), 303-314. DOI: 10.3906/kim-1108-36. ISSN 13000527.
- [21] MUNEER, Iqra, Muhammad FARRUKH, Shaghraf JAVAID, Maryam SHAHID a Muhammad KHALEEQ-UR-RAHMAN. Synthesis of Gd₂O₃/Sm₂O₃ nanocomposite via sonication and hydrothermal methods and its optical properties. *Superlattices and Microstructures*. 2015, **77**, 256-266. DOI: 10.1016/j.spmi.2014.10.006. ISSN 07496036. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603614003723>.

- [22] XU, Huarui, Lian GAO, Hongchen GU, Jingkun GUO a Dongsheng YAN. Synthesis of Solid, Spherical CeO₂ Particles Prepared by the Spray Hydrolysis Reaction Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002, **85**(1), 139-144. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00055.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00055.x>.
- [23] LI, Yubao, Yoshio BANDO a Tadao SATO. Preparation of network-like MgO nanobelts on Si substrate. *Chemical Physics Letters*. 2002, **359**(1-2), 141-145. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00672-3. ISSN 00092614. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261402006723>.
- [24] KOBAYASHI, Takeo, Shinji IWAMOTO a Masashi INOUE. Properties of the ceria colloidal particles prepared by the solvothermal oxidation of cerium metal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, **408-412**, 1149-1152. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.188. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838805007164>.
- [25] LIU, Zhaolin, Bing GUO, Liang HONG a Huixin JIANG. Preparation and characterization of cerium oxide doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, **66**(1), 161-167. DOI: 10.1016/j.jpcs.2004.09.002. ISSN 00223697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369704002471>.
- [26] YU, Jimmy, Lizhi ZHANG a Jun LIN. Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, **260**(1), 240-243. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00168-6. ISSN 00219797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979702001686>.
- [27] YIN, Lunxiang, Yanqin WANG, Guangsheng PANG, Yuri KOLTYPIN a Aharon GEDANKEN. Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles—Effect of Additives and Quantum Size Effect. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, **246**(1), 78-84. DOI: 10.1006/jcis.2001.8047. ISSN 00219797. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701980476>.

- [28] ZAWADZKI, Mirosław. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, **454**(1-2), 347-351. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.12.078. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806022274>.
- [29] KANG, Jun-Gill, Bong-Ki MIN a Youngku SOHN. Synthesis and characterization of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ and Sm_2O_3 nanoroll sticks. *Journal of Materials Science*. 2015, **50**(4), 1958-1964. DOI: 10.1007/s10853-014-8760-8. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8760-8>.
- [30] HU, Jian-dong, Yong-xiu LI, Xue-zhen ZHOU a Ming-xia CAI. Preparation and characterization of ceria nanoparticles using crystalline hydrate cerium propionate as precursor. *Materials Letters*. 2007, **61**(28), 4989-4992. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.03.097. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X07003424>.
- [31] TAMRAKAR, Raunak, Durga BISEN a Nameeta BRAHME. Comparison of photoluminescence properties of Gd_2O_3 phosphor synthesized by combustion and solid state reaction method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2014, **7**(4), 550-559. DOI: 10.1016/j.jrras.2014.09.005. ISSN 16878507. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1687850714000934>.
- [32] PAUL, N., M. DEVI a D. MOHANTA. Synthesis, characterization and effect of low energy Ar ion irradiation on gadolinium oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2011, **46**(8), 1296-1300. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.03.027. ISSN 00255408. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540811001413>.
- [33] AHRÉN, Maria, Linnéa SELEGÅRD, Fredrik SÖDERLIND, Mathieu LINARES, Joanna KAUCZOR, Patrick NORMAN, Per-Olov KÄLL a Kajsa UVDAL. A simple polyol-free synthesis route to Gd_2O_3 nanoparticles for MRI

applications: an experimental and theoretical study. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012, **14**(8). DOI: 10.1007/s11051-012-1006-2. ISSN 1388-0764. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-012-1006-2>.

- [34] RENGANATHAN, B., D. SASTIKUMAR, R. SRINIVASAN a A. GANESAN. Nanocrystalline samarium oxide coated fiber optic gas sensor. *Materials Science and Engineering: B*. 2014, **186**, 122-127. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.03.018. ISSN 09215107. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510714000889>.
- [35] MOHAMMADINASAB, Reza, Masoumeh TABATABAEE, Hussein AGHAIE a Mir SEYED SADJADI. A Simple Method for Synthesis of Nanocrystalline Sm₂O₃ Powder by Thermal Decomposition of Samarium Nitrate. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2014, **45**(3), 451-454. DOI: 10.1080/15533174.2013.819912. ISSN 1553-3174. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15533174.2013.819912>.
- [36] GAO, Jinzhang, Yanchun ZHAO, Wu YANG et al.. Preparation of samarium oxide nanoparticles and its catalytic activity on the esterification. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, **77**(1), 65-69. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00594-6. ISSN 02540584. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058401005946>.
- [37] ZHU, Wenqing, Lei XU, Jin MA, Rui YANG a Yashao CHEN. Effect of the thermodynamic properties of W/O microemulsions on samarium oxide nanoparticle size. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, **340**(1), 119-125. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.08.011. ISSN 0021-9797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979709010509>.
- [38] MAO, Wei, Takumi CHIKADA, Akihiro SUZUKI, Takayuki TERAII a Hiroyuki MATSUZAKI. Hydrogen isotope dissolution, diffusion, and permeation in Er₂O₃. *Journal of Power Sources*. 2016, **303**, 168-174. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.091. ISSN 03787753. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315304791>.

- [39] GIANREGORIO, Maria, Maria LOSURDO, Alberto SACCHETTI, Pio CAPEZZUTO a Giovanni BRUNO. Metalorganic chemical vapor deposition of Er_2O_3 thin films: Correlation between growth process and film properties. *Thin Solid Films*. 2009, **517**(8), 2606-2610. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.10.041. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609008012558>.
- [40] BLANUSA, J., B. ANTIC, A. KREMENOVIC, A. NIKOLIC, L. MAZZEROLLES, S. MENTUS a V. SPASOJEVIC. Particle size effect on Néel temperature in Er_2O_3 nanopowder synthesized by thermolysis of 2, 4-pentadione complex. *Solid State Communications*. 2007, **144**(7-8), 310-314. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.09.003. ISSN 00381098. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109807006448>.
- [41] ADELHELM, Christoph, Thomas PICKERT, Martin BALDEN, Marcin RASINSKI, Tomasz PLOCINSKI, Carlos ZIEBERT, Freimut KOCH a Hans MAIER. Monoclinic B-phase erbium sesquioxide (Er_2O_3) thin films by filtered cathodic arc deposition. *Scripta Materialia*. 2009, **61**(8), 789-792. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.06.031. ISSN 13596462. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209004473>.
- [42] ZHU, Yanyan, Zebo FANG, Yongsheng LIU, Can LIAO a Sheng CHEN. *In situ* photoemission study of interface and film formation during epitaxial growth of Er_2O_3 film on Si(001) substrate. *Journal of Rare Earths*. 2008, **26**(6), 775-777. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60003-X. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100207210960003X>.
- [43] MOHAMMADI, M. a D. FRAY. Development of nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ thin film gas sensors: Controlling the physical and sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, **141**(1), 76-84. DOI: 10.1016/j.snb.2009.05.026. ISSN 09254005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400509004432>.
- [44] SÁNCHEZ, F., X. QUERALT, C. FERRATER, R. AGUIAR a M. VARELA. Deposition of Er_2O_3 thin films on Si(100) by laser ablation.

- Vacuum*. 1994, **45**(10-11), 1129-1130. DOI: 10.1016/0042-207X(94)90044-2. ISSN 0042207x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0042207X94900442>.
- [45] YANG, Jun, Yongqian WANG, Tingting JIANG, Yinchang LI a Xiande YANG. ZnO/Er₂O₃ core-shell nanorod arrays: Synthesis, properties and growth mechanism. *Applied Surface Science*. 2015, **325**, 117-123. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.005. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321402457X>.
- [46] YE, Kai-Hang, Ji-Yu WANG, Nan LI, Zhao-Qing LIU, Shi-Heng GUO, Yun-Ping GUO a Yu-Zhi SU. A facile way to synthesize Er₂O₃@ZnO core-shell nanorods for photoelectrochemical water splitting. *Inorganic Chemistry Communications*. 2014, **45**, 116-119. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.04.018. ISSN 13877003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700314001804>.
- [47] JULIÁN-LÓPEZ, Beatriz, Verónica DE LA LUZ, Francisco GONELL, Eloisa CORDONCILLO, Miguel LÓPEZ-HARO, Jose CALVINO a Purificación ESCRIBANO. Key insights on the structural characterization of textured Er₂O₃-ZrO₂ nano-oxides prepared by a surfactant-free solvothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, **519**, 29-36. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.099. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838811021864>.
- [48] CHAVEZ PORTILLO, M., O. PORTILLO MORENO, E. RUBIO ROSAS, M. ZAMORA TOTOTZINTLE, R. PALOMINO MERINO, G. HERNÁNDEZ TÉLLEZ a R. GUTIÉRREZ PÉREZ. Optical and structural properties of Er₂O₃-ErOOH powder grown by chemical bath. *Materials Letters*. 2015, **151**, 134-137. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.042. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X15004061>.
- [49] TANG, Kun, Yan-Li SHANG, Jun-Ran LI, Juan WANG a Shao-Hua ZHANG. Synthesis and electrorheological performance of particle materials of doped TiO₂ with Er₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, **418**(1-2),

111-115. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.08.095. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583880501786X>.

- [50] SERQUEIRA, Elias, Rodrigo DE MORAIS a Noelio DANTAS. Controlling the spectroscopic parameters of Er^{3+} -doped sodium silicate glass by tuning the Er_2O_3 and Na_2O concentrations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, **560**, 200-207. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.139. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813002028>.
- [51] LI, Feitao a Yuzong GU. Improvement of performance of dye-sensitized solar cells by doping Er_2O_3 into TiO_2 electrodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012, **15**(1), 11-14. DOI: 10.1016/j.mssp.2011.04.008. ISSN 13698001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800111000904>.
- [52] ANGELES-CHAVEZ, C., P. SALAS, T. LOPEZ-LUKE a E. DE LA ROSA. High angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies in the Er_2O_3 - ZrO_2 system. *Vacuum*. 2010, **84**(10), 1226-1231. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.10.030. ISSN 0042207x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X09004904>.
- [53] ZHANG, Lan, Hong ZHU, Yuan SONG, Yongming ZHANG a Yi HUANG. The electromagnetic characteristics and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Er_2O_3 nanoparticles as microwave absorbers. *Materials Science and Engineering: B*. 2008, **153**(1-3), 78-82. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.10.029. ISSN 09215107. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510708004947>.
- [54] BARTŮŇEK, Vilém, Jakub RAK, Barbora PELÁNKOVÁ, Zdeněk SOFER, Pavel ULBRICH, Martin KUCHAR a Vladimír KRÁL. Preparation and luminescent properties of cubic potassium-erbium fluoride nanoparticles. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2013, **156**, 363-366. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2013.07.020. ISSN 00221139. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113913002753>.

- [55] GUO, Bing, Ashley HARVEY, John NEIL, Ian KENNEDY, Alexandra NAVROTSKY a Subhash RISBUD. Atmospheric Pressure Synthesis of Heavy Rare Earth Sesquioxides Nanoparticles of the Uncommon Monoclinic Phase. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, **90**(11), 3683-3686. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01961.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2007.01961.x>.
- [56] QUE, Wenxiu, S. BUDDHUDU, Y. ZHOU et al.. Preparation and characterization of erbium oxalate and erbium oxide nanoparticles by microemulsion technique. *Materials Science and Engineering: C*. 2001, **16**(1-2), 51-54. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00297-1. ISSN 09284931. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493101002971>.
- [57] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [58] SILVER, Cheryl a Dale ROTHMAN. *Toxics and health: the potential long-term effects of industrial activity*. Washington, D.C.: World Resources Institute, 1995, 59 p. ISBN 1-56973-027-X.
- [59] YU, Ming-Ho, Humio TSUNODA a Masashi TSUNODA. *Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011, 375 p. ISBN 978-1-4398-4038-2.
- [60] GREIM, Helmut a Robert GREIM. *Toxicology and risk assessment: a comprehensive introduction*. Reprint. Chichester, England: John Wiley, 2008. ISBN 978-047-0868-935.
- [61] MANAHAN, Stanley. *Toxicological chemistry and biochemistry*. 3rd ed. Boca Raton, Fla.: Lewis Pub., 2003, 425 p. ISBN 15-667-0618-1.
- [62] BALOG, Karol a Ivana ZAPLETALOVÁ-BARTLOVÁ. *Základy toxikologie*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství,

1998, 107 s. Spektrum (Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství). ISBN 80-861-1129-6.

- [63] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, 188 s. ISBN 978-80-7080-548-0.
- [64] PICKA, Karel a Jiří MATOUŠEK. *Základy obecné a speciální toxikologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1996, 103 s. ISBN 80-853-6891-9.
- [65] OSTRANDER, Gary. *Techniques in aquatic toxicology*. Boca Raton, Fla.: CRS Press, 2005, 2 v. ISBN 15-667-0664-5.
- [66] TICHÝ, Miloň. *Toxikologie pro chemiky: toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1998, 90 s. ISBN 80-718-4625-2.
- [67] KOČÍ, Vladimír a Klára MOCOŤÁ. *Ekotoxikologie pro chemiky*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009, 199 s. ISBN 978-80-7080-699-9.
- [68] WILLIAMS, Phillip, Robert JAMES a Stephen ROBERTS. *Principles of toxicology: environmental and industrial applications*. 2nd ed. New York: Wiley, 2000, 603 p. ISBN 04-712-9321-0.
- [69] ANDĚL, Petr. *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. Vyd. 1. Liberec: Evernia, 2011, 243. ISBN 978-80-903787-9-7.
- [70] SOVOŤÁ, Tereza a Vladimír KOČÍ. Ekotoxikologie nanomateriálů. *Chemické Listy*. 2012, **106**, 82-97. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_02_82-87.pdf.
- [71] VILTOVÁ, Nad'a. *Ekotoxicita nanomateriálů*. Praha, 2011. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/73327/?lang=cs>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Doc., Ing. Vladimír Kočí, Ph.D..
- [72] CYRUSOVÁ, Tereza, Radka PODLIPNÁ a Tomáš VANĚK. Vliv nanočástic na rostliny. *Chemické Listy*. 2015, **109**, 276-280. Dostupné také z:

http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_04_276-280.pdf.

- [73] LANDA, Premysl, Radomira VANKOVA, Jana ANDRLOVA, Jan HODEK, Petr MARSIK, Helena STORCHOVA, Jason WHITE a Tomas VANEK. Nanoparticle-specific changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression after exposure to ZnO, TiO₂, and fullerene soot. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, **241-242**, 55-62. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.059. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412008746>.
- [74] POUZAR, Miroslav. *Ekotoxická nanočástic*. Pardubice, 2010. Dostupné také z: <http://slidegur.com/doc/1324628/4-7-mb---miloslav-.pouzar>. Přednáška. Univerzita Pardubice.
- [75] THOMSEN, Henrik. Nephrogenic systemic fibrosis: a serious late adverse reaction to gadodiamide. *European Radiology*. 2006, **16**(12), 2619-2621. DOI: 10.1007/s00330-006-0495-8. ISSN 0938-7994. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00330-006-0495-8>.
- [76] CHIEN, Chih-Chiang, Hsien-Yi WANG, Jhi-Joung WANG, Wei-Chih KAN, Tsair-Wei CHIEN, Ching-Yih LIN a Shih-Bin SU. Risk of Acute Kidney Injury after Exposure to Gadolinium-Based Contrast in Patients with Renal Impairment. *Renal Failure*. 2011, **33**(8), 758-764. DOI: 10.3109/0886022X.2011.599911. ISSN 0886-022x. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/0886022X.2011.599911>.
- [77] BERNSTEIN, Elana, Christian SCHMIDT-LAUBER a Jonathan KAY. Nephrogenic systemic fibrosis: A systemic fibrosing disease resulting from gadolinium exposure. *Best Practice*. 2012, **26**(4), 489-503. DOI: 10.1016/j.berh.2012.07.008. ISSN 15216942. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S152169421200071X>.
- [78] CHANG, Yongmin, Gang HO LEE, Tae-Jeong KIM a Kwon-Seok CHAE. Toxicity of Magnetic Resonance Imaging Agents: Small Molecule and Nanoparticle. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2013, **13**(4), 434-445. DOI: 10.2174/1568026611313040004. ISSN 15680266. Dostupné

také z: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article>.

- [79] PIETSCH, Hubertus, Gregor JOST, Thomas FRENZEL, Marian RASCHKE, Jakob WALTER, Heiko SCHIRMER, Joachim HÜTTER a Martin SIEBER. Efficacy and safety of lanthanoids as X-ray contrast agents. *European Journal of Radiology*. 2011, **80**(2), 349-356. DOI: 10.1016/j.ejrad.2009.10.023. ISSN 0720048x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0720048X09005877>.
- [80] VYMAZAL, Josef. Systémová nefrogenní fibróza a kontrastní látky používané v magnetické rezonanci. *Medicina Pro Praxi*. 2007, **4**(11), 478–480. Dostupné také z: <http://www.medicinapropraxi.cz/pdfs/med/2007/11/10.pdf>.
- [81] DARRAH, Thomas, Jennifer PRUTSMAN-PFEIFFER, Robert POREDA, M. ELLEN CAMPBELL, Peter HAUSCHKA a Robyn HANNIGAN. Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents. *Metallomics*. 2009, **1**(6), 479-488. DOI: 10.1039/b905145g. ISSN 1756-5901. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b905145g>.
- [82] FRETILLIER, Nathalie, Meryam MAAZOUZ, Alexandrine LUSEAU et al.. Safety profiles of gadolinium chelates in juvenile rats differ according to the risk of dissociation. *Reproductive Toxicology*. 2014, **50**, 171-179. DOI: 10.1016/j.reprotox.2014.10.024. ISSN 08906238. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0890623814002883>.
- [83] EDWARD, Michael, Jean QUINN, A. BURDEN, Ben NEWTON a Alan JARDINE. Effect of Different Classes of Gadolinium-based Contrast Agents on Control and Nephrogenic Systemic Fibrosis-derived Fibroblast Proliferation 1. *Radiology*. 2010, **256**(3), 735-743. DOI: 10.1148/radiol.10091131. ISSN 0033-8419. Dostupné také z: <http://pubs.rsna.org/doi/abs/10.1148/radiol.10091131>.
- [84] BLEAVINS, Katherine, Patricia PERONE, Madhav NAIK et al.. Stimulation of Fibroblast Proliferation by Insoluble Gadolinium Salts. *Biological Trace Element Research*. 2012, **145**(2), 257-267.

DOI: 10.1007/s12011-011-9176-9. ISSN 0163-4984. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12011-011-9176-9>.

- [85] HEMMER, Eva, Tomoyoshi YAMANO, Hidehiro KISHIMOTO, Nallusamy VENKATACHALAM, Hiroshi HYODO a Kohei SOGA. Cytotoxic aspects of gadolinium oxide nanostructures for up-conversion and NIR bioimaging. *Acta Biomaterialia*. 2013, **9**(1), 4734-4743. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.08.045. ISSN 17427061. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706112004217>.
- [86] YANG, Xingye, Daqiang YIN, Hao SUN, Xiaorong WANG, Lemei DAI, Yijun CHEN a Mi CAO. Distribution and bioavailability of rare earth elements in aquatic microcosm. *Chemosphere*. 1999, **39**(14), 2443-2450. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00172-1. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653599001721>.
- [87] GONZÁLEZ, Verónica, Davide VIGNATI, Marie-Noelle PONS, Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Clément BOJIC a Laure GIAMBERINI. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*. 2015, **199**, 139-147. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.020. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749115000391>.
- [88] TAI, Peidong, Qing ZHAO, Dan SU, Peijun LI a Frank STAGNITTI. Biological toxicity of lanthanide elements on algae. *Chemosphere*. 2010, **80**(9), 1031-1035. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.030. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653510006065>.
- [89] PAGANO, Giovanni, Marco GUIDA, Antonietta SICILIANO et al.. Comparative toxicities of selected rare earth elements: Sea urchin embryogenesis and fertilization damage with redox and cytogenetic effects. *Environmental Research*. 2016, **147**, 453-460. DOI: 10.1016/j.envres.2016.02.031. ISSN 00139351. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935116300731>.

- [90] ZHAO, Jie, Long MA, Xun XIANG, Qing-Lian GUO, Feng-Lei JIANG a Yi LIU. Microcalorimetric studies on the energy release of isolated rat mitochondria under different concentrations of gadolinium (III). *Chemosphere*. 2016, **153**, 414-418. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.082. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516304003>.
- [91] ZHAO, Jie, Zhi-Qiang ZHOU, Jian-Cheng JIN et al.. Mitochondrial dysfunction induced by different concentrations of gadolinium ion. *Chemosphere*. 2014, **100**, 194-199. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.031. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513016214>.
- [92] ZHANG, De-Yong, Xiu-Ying SHEN, Qin RUAN, Xiao-Lu XU, San-Ping YANG, Yin LU, Hui-Ying XU a Fei-Lin HAO. Effects of subchronic samarium exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2014, **37**(2), 505-512. DOI: 10.1016/j.etap.2014.01.007. ISSN 13826689. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668914000088>.
- [93] SHINOHARA, Atsuko, Takehisa MATSUKAWA, Momoko CHIBA, Toshio KUMASAKA, Jun KOBAYASHI, Kenji TAKAMORI, Shozo ICHINOSE a Kazuhito YOKOYAMA. Comparative study of behavior of inhaled samarium and cerium in mice. *Journal of Rare Earths*. 2010, **28**, 507-509. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60365-1. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072110603651>.
- [94] WEILIN, Shi, Shen XIUYING a Ma XIYING. Effects of Samarium on Liver and Kidney of Rats. *Journal of Rare Earths*. 2006, **24**(1), 415-418. DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60416-5. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072107604165>.
- [95] WEILIN, Shi, Shen XIUYING a Ma XIYING. Influence of Samarium on Learning and Memory Function of Rats. *Journal of Rare Earths*. 2006, **24**(1), 419-422. DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60417-7. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/>

S1002072107604177.

- [96] NIE, Yuxiu. Long term effects of small dosage of chlorides of La, Sm and Yb on cultured cells. *Journal of Jilin University (Medicine Edition)*. 1992, **6**.
- [97] ZHAO, Na, Xingming WANG, Haizhuan PAN, Yamin HU a Lisheng DING. Spectroscopic studies on the interaction between tryptophan–erbium(III) complex and herring sperm DNA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010, **75**(5), 1435-1442. DOI: 10.1016/j.saa.2010.01.013. ISSN 13861425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142510000570>.
- [98] ZHANG, Jinchao, Jing SUN, Dawei ZHANG, Yaping LI, Xiaohong HAO a Xinying QIN. Effects of Er^{3+} on the proliferation, differentiation and mineralization function of primary mouse osteoblasts *in vitro*. *Journal of Rare Earths*. 2011, **29**(5), 507-510. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60487-5. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072110604875>.
- [99] FILIPI, Robert. *Toxicita sloučenin lanthanoidů*. Praha, 2006. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/8000443165/?lang=cs>. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D..
- [100] FILIPI, Robert, Karel NESMĚRÁK, Marian RUCKI, Zdeněk ROTH, Iveta HANZLÍKOVÁ a Miloň TICHÝ. Akutní toxicita prvků vzácných zemin a jejich sloučenin. *Chemické Listy*. 2007, **101**, 793798.
- [101] MAYFIELD, David a Anne FAIRBROTHER. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere*. 2015, **120**, 68-74. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.010. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514007462>.
- [102] VUKOV, Oliver, D. SMITH a James MCGEER. Acute dysprosium toxicity to *Daphnia pulex* and *Hyaella azteca* and development of the biotic

- ligand approach. *Aquatic Toxicology*. 2016, **170**, 142-151. DOI: 10.1016/j.aquatox.2015.10.016. ISSN 0166445x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166445X15300758>.
- [103] HIETBRINK, Bernard a Kenneth DUBOIS. The acute mammalian toxicity of rare earth nitrates and oxides. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1963, **5**(6), 750-759. DOI: 10.1016/0041-008X(63)90067-X. ISSN 0041008x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0041008X6390067X>.
- [104] MEYER, U., M. GRÜN, K.D. VOIGT, G. FLACHOWSKY a S. DÄNICKE. Effect of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the carry-over into different organs and tissues of fattening bulls. *Livestock Science*. 2012, **143**(1), 5-14. DOI: 10.1016/j.livsci.2011.08.010. ISSN 18711413. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1871141311002976>.
- [105] FEYERABEND, Frank, Janine FISCHER, Jakob HOLTZ, Frank WITTE, Regine WILLUMEIT, Heiko DRÜCKER, Carla VOGT a Norbert HORT. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1834-1842. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.09.024. ISSN 17427061. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S174270610900419X>.
- [106] THOMAS, Philippe, David CARPENTER, Céline BOUTIN a Jane ALLISON. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere*. 2014, **96**, 57-66. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.020. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653513010047>.
- [107] MA, Yuhui, Linglin KUANG, Xiao HE, Wei BAI, Yayun DING, Zhiyong ZHANG, Yuliang ZHAO a Zhifang CHAI. Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants. *Chemosphere*. 2010, **78**(3), 273-279. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.050. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/>

- [108] WANG, Chengrun, Mei HE, Wen SHI, Jessie WONG, Tao CHENG, Xiaorong WANG, Lingling HU a Fenfen CHEN. Toxicological effects involved in risk assessment of rare earth lanthanum on roots of *Vicia faba L.* seedlings. *Journal of Environmental Sciences*. 2011, **23**(10), 1721-1728. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60598-0. ISSN 10010742. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074210605980>.
- [109] LEE, Ek-Giat, Abdul ABDULLAH, Zulkarnain ZAINAL a Mohd HUSSEIN. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles. *Solid State Science and Technology*. 2011, **19**(2), 348-353. ISSN 0128-7389.
- [110] SINGH, K., S. ACHARYA a S. BHOGA. Glycine-nitrates combustion synthesis and properties of nano-sized $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d}$ solid solution for solid oxide fuel cell viewpoint. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*. 2006, **13**, 525-530.
- [111] ZHANG, Wei-Wei, Wei-Ping ZHANG, Ping-Bo XIE et al.. Optical properties of nanocrystalline $Y_2O_3: Eu$ depending on its odd structure. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, **262**(2), 588-593. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00169-3. ISSN 00219797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979703001693>.
- [112] KUZNÍKOVÁ, Ľubomíra, Kateřina DĚDKOVÁ, Lubomír PAVELEK, Jana KUPKOVÁ, Rostislav VÁŇA a Jana KUKUTSCHOVÁ. Synthesis and Characterization of Samarium Oxide Nanocrystallites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016, **16**(1-3). DOI: 10.1166/jnn.2016.12555.
- [113] SCHERRER, P.. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 1918, **2**, 96-100.
- [114] ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA ISO 8692. *Kvalita vod - Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas*. 2004. Český normalizační institut, 2005.

- [115] OECD guidelines for testing chemicals: *Alga, Growth Inhibition Test*. Organization for economic cooperation and development, 1984, číslo 201.
- [116] JELÍNEK, Jan a Vladimír ZICHÁČEK. *Biologie pro gymnázia: (teoretická a praktická část)*. 8., rozš. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2006, 575 s. ISBN 80-718-2217-5.
- [117] GRUIZ, Katalin, Tamás MEGGYES a Éva FENYVESI. *Environmental toxicology: Engineering Tools for Environmental Risk Management 2*. London, UK: CRC Press/Balkema, 2015, 563 pages. ISBN 978-113-8001-558.
- [118] KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy: výkladový slovník*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, 171 s. ISBN 80-708-0551-X.
- [119] KALINA, Jiří. *C5250 Chemie životního prostředí II – C5250 Chemie životního prostředí II – definice pojmů* [online]. s. 1-5 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://jza.smerem.cz/Skola/C5250/definice.pdf>.